#### L. Schmitz

## Die flüssigen Brennstoffe

# ihre Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung

Dritte, neubearbeitete und erweiterte Auflage

von

Dipl.-Ing. Dr. J. Follmann

Mit 59 Abbildungen im Text



Berlin Verlag von Julius Springer 1923  $ISBN-13:978-3-642-89309-4 \\ e-ISBN-13:978-3-642-91165-1$ 

DOI: 10.1007/978-3-642-91165-1

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten Copyright by Julius Springer in Berlin

#### Vorwort zur dritten Auflage.

Gleich ihren Vorgängerinnen verfolgt die dritte Auflage des vorliegenden Werkes den Zweck, dem auf dem einschlägigen Gebiete tätigen Ingenieur eine zusammenfassende Darstellung der flüssigen Treib- und Heizöle zu geben, aber nicht nur der bereits im Handel befindlichen, sondern auch derjenigen, über deren Bedeutung erst die Zukunft entscheiden wird.

Besonderer Wert wurde darauf gelegt, möglichst viel Analysenmaterial zu bringen. So wurden u. a. die Rohteere, die unmittelbaren Ausgangsprodukte eines Teiles der flüssigen Brennstoffe, mehr als bisher berücksichtigt und demgemäß der Charakter des Buches als Nachschlagewerk noch stärker betont.

Der ursprüngliche Text ist in seiner Gesamtheit unverändert geblieben; wo es notwendig schien, wurde derselbe ergänzt oder aber dem heutigen Stande unserer Kenntnisse entsprechend abgeändert.

Eine Bereicherung erfuhr das Werk durch Einfügung fünf neuer Abschnitte, welche die Schiefer-, Torf-, Holz- und Tieftemperaturteere sowie deren Destillationsprodukte und die Ölfeuerungen zum Gegenstand haben.

Um das Gesamtbild zu vervollständigen, wurde auch die Herstellungsweise der flüssigen Brennstoffe aus den entspr. Ausgangsprodukten kurz geschildert und auf eine Charakteristik der Rohstoffe mit einigen Worten eingegangen.

Der Abschnitt über die Untersuchung der Brennstoffe wurde in seiner ursprünglichen Abfassung bis auf einige Ergänzungen übernommen, ebenso der Anhang, welcher die zolltechnischen und polizeilichen Bestimmungen sowie die von der Regierung der V. S. A. aufgestellten Bedingungen für die Lieferung und Probenahme von Heizöl enthält.

Hannover-Körtingsdorf, Oktober 1923

J. Follmann.

### Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

#### Das Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

	I. Das Erdöl.	Seite
	Allgemeiner Teil. Zusammensetzung. Vorkommen und Entstehung. Geschichte. Produktion. Gewinnung. Lagerung. Transport	1
2.	Transport	8
	II. Die Verarbeitungsprodukte des Erdöls.	
1. 2.	Die Methoden der Verarbeitung	15
3.	keit. Luftgas	17
4. 5.	sorten. Entflammungspunkt. Konstanten	24 27 29
	Zweites Kapitel.	
	Die Steinkohlenteere und ihre Verarbeitungsprodukte.	
	I. Die Teere der Leuchtgasfabrikation.	
1. 2.	Allgemeines	31
3.	kalische Konstanten	$\frac{32}{42}$
4.	talingehalt	
5.	Eigenschaften	45 46 46
	<ul> <li>b) Ölgasteer. Gewinnung. Zusammensetzung. Produktion</li> <li>c) Flüssige Kohlenwasserstoffe. Gewinnung. Verwertung. Zusammensetzung.</li> </ul>	51 55
	II. Koksofenteer.	
	Gewinnung. Zusammensetzung. Produktion	56

III. Die Verarbeitungsprodukte der Steinkohlenteere.	Seite
1. Allgemeiner Teil. Methoden der Verarbeitung. Übersicht über die Verarbeitungsprodukte. Leichtöl. Mittelöl. Schweröl.	
Anthrazenöl. Pech	63
Zusammensetzung. Kältebeständigkeit. Autin. Ersatzmittel 3. Teeröl. Gewinnung und Produktion. Zusammensetzung.	70
Lieferungsbedingungen. Besondere Eigenschaften. Transport und Lagerung. Physikalische und chemische Eigenschaften 4. Naphtalin. Gewinnung. Eigenschaften	78 85
Drittes Kapitel.	
Der Braunkohlenteer und seine Verarbeitungsprodukte.	
I. Der Braunkohlenteer.	
<ol> <li>Gewinnung des Braunkohlenteers. Ausgangsmaterial. Verschwelung</li></ol>	86 89
II. Die Verarbeitungsprodukte des Braunkohlenteers.	
<ol> <li>Methoden der Verarbeitung. Destillation. Raffination. Übersicht über die Verarbeitungsprodukte. Produktion</li> <li>Braunkohlenteerbenzin. Verwendung. Zusammensetzung</li> <li>Solaröl. Verwendung. Zusammensetzung</li> <li>Helle Paraffinöle. Verwendung. Zusammensetzung</li> <li>Dunkles Paraffinöl. Gasöl. Verwendung. Kreosotgehalt. Zusammensetzung</li> <li>Paraffinöl. Verwendung. Zusammensetzung</li> <li>Kreosotöl. Gewinnung. Verwendung. Zusammensetzung</li> <li>Fresol. Gewinnung. Zusammensetzung</li> </ol>	91 95 96 96 97 97 98
Viertes Kapitel.	
Der Schieferteer und seine Verarbeitungsprodukte.	
I. Der Schieferteer.	
<ol> <li>Allgemeines. Vorkommen und Entstehung der Ölschiefer. Zusammensetzung und Eigenschaften.</li> <li>Gewinnung der Schieferteere. Gewinnung in Messel,</li> </ol>	99
2. Gewinnung der Schieferteere. Gewinnung in Messel, Schottland und Estland	102
Schottland und Estland	103
II. Die Verarbeitungsprodukte der Schieferteere.	
<ol> <li>Methoden der Verarbeitung. Übersicht über die Verarbeitungsprodukte.</li> <li>Schieferteerbenzine</li> <li>Schieferteeröle</li> </ol>	107

Fünftes Kapitel.	Seite
Der Torfteer und seine Verarbeitungsprodukte.	
I. Der Torfteer.	
1. Gewinnung des Torfteeres. Ausgangsmaterial. Verkokung.	
Verfahren von Ziegler, Frank-Caro und Höring-Wieland 2. Eigenschaften des Torfteeres. Zusammensetzung. Physi-	108
kalische und chemische Konstanten	110
II. Die Verarbeitungsprodukte des Torfteeres.	
	111
2. Torfteeröle	111 111
Sechstes Kapitel.	
Der Holzteer und seine Verarbeitungsprodukte.	
I. Der Holzteer.	
1. Gewinnung des Holzteeres. Schwelverfahren	112
2. Eigenschaften der Holzteere. Laubholzteer. Nadelholzteer. Zusammensetzung	119
8	119
II. Die Verarbeitungsprodukte des Holzteeres.	
1. Methoden der Verarbeitung. Leichtöl, Schweröl, Pech.	111
Eigenschaften der Holzteeröle	$114 \\ 115$
Siebentes Kapitel.	
·	
Die Tieftemperaturteere (TTTeere, Urteere) und ihre Verarbeitungsprodukte.	
I. Der Tieftemperatur-Teer.	
1. Allgemeiner Teil. Entwickelung der Tieftemperatur-Verkokung. Unterschied zwischen den Urteeren und normalen	
kokung. Unterschied zwischen den Urteeren und normalen	
Teeren	115
ratoren	117
3. Eigenschaften der Tieftemperatur-Teere	121
II. Die Verarbeitungsprodukte der Tieftemperatur-Teere.	
<ol> <li>Methoden der Verarbeitung. Destillation mit überhitztem Wasserdampf. Vakuumdestillation. NeueVerfahren der Paraffin-</li> </ol>	
gewinning	123
gewinnung	
benzine. Benzine aus Gasflammkohle und Fettkohle. Krak- benzine aus Braunkohlenteer und Paraffin. Torfteerbenzine	194
3. Die Mittelöle (Treib- und Heizöle) der Tieftemperatur-	124
Teere. Steinkohlenteeröle (Zeche Lohberg). Teeröle aus Braun-	100
kohlengeneratorteer. Torfteeröle aus Tieftemperatur-Teer	126

	Inhaltsverzeichnis.	VII
	Achtes Kapitel.  Spiritus.	Seite
	Gewinnung, Eigenschaften, Stärke, Produktion	128
	Neuntes Kapitel.  Pflanzliche und tierische Fette.	
	Allgemeines, Erdnußöl, Analysen vegetab. Öle	133
!	Tabellarische Übersicht über Ausdehnungskoeffizienten, Spez. Wärme und Verdampfungswärme	134
	Zehntes Kapitel.	
	Über Ölfeuerungen.	
	Vorzüge derselben. Einrichtung und verschiedene Arten. Verbrennungstemperatur	137
	Elftes Kapitel.	
	Die Untersuchungsmethoden der flüssigen Brennstoffe.	
1. 2.	Allgemeines und Probenahme	141
0	meter	
4.	Entflammungspunkt. Abel-Prober. Pensky-Martens-Prober. Probe im offenen Tiegel. Brennpunkt	147 152 154
7.	destillation. Apparat zur Destillation von Braunkohlenteerölen Wassergehalt. Destillation mit Xylol. Destillation nach	
8.	Schmutzgehalt. Unlösliches	162 163
9.	Beck über Anthrazenöl	164
10.	Elementaranalyse	164
12.	Heizwert	100
13.	Nach Heußler und Engler	169
14.	Naphtalingehalt	170
1	Anhang.	
	Lieferungsbedingungen der Regierung der Vereinigten Staaten für den Kauf von "Heizöl" und Anleitungen zur Probenahme von Öl	172 181
	Namenverzeichnis	$\frac{191}{200}$

### Das Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

#### I. Das Erdöl.

#### 1. Allgemeiner Teil.

**Zusammensetzung.** Als Erdöl, Rohöl 1), Rohpetroleum oder Naphta bezeichnet man allgemein das aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehende, in der Erde natürlich vorkommende flüssige Bitumen Je nach der Herkunft des Erdöls sind gewisse Kohlenwasserstoffreihen in dem Gemisch vorherrschend, und zwar die Methanreihe von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+2}$  und die Naphtenreihe von der Formal  $C_nH_{2n}$ 

In untergeordneter Menge finden sich noch vor Olefine, Benzole (Borneo, Kalifornien), Sauerstoffverbindungen (Naphtensäuren, Erdölharze und Asphaltene), Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Vorwiegend aus Gliedern der Methanreihe bestehen das amerikanische, insbesondere das pennsylvanische Erdöl, während im russischen Erdöl die Glieder der Naphtenreihe vorherrschen. Die rumänischen und galizischen Öle stehen chemisch vielfach in der Mitte zwischen beiden. Für die Verwertung der Erdöle als Brennstoffe für Motoren haben sich in bezug auf die Verschiedenheit ihres chemischen Aufbaues Unterschiede gezeigt, die dahin zusammengefaßt werden können, daß die Naphtenöle denen mit Paraffinbasis (Methanölen) vor-Auch ist der Schwefelgehalt sowie die Beizuziehen sind. mengungen von Schlamm und Wasser für die Verwendung der Erdöle als flüssige Brennstoffe von Bedeutung. Alle Erdöle enthalten Schwefel, die meisten nur in geringer Menge.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Unter der Bezeichnung "Rohöl" werden auch Rückstände in in den Handel gebracht, die aus den eigentlichen Rohölen, besonders hoch asphalthaltigen, gewonnen werden, durch Abdestillieren der Benzin- und Leuchtölfraktion.

Nach Höfer beträgt der Schwefelgehalt beim russischen Rohöl ca.  $0.1\,\%$ , beim rumänischen ca.  $0.3\,\%$ , beim Pechelbronner 0.138, beim Wietzer Rohöl ca. 0.085. Den höchsten Schwefelgehalt weisen die Texas-, kalifornischen und mexikanischen Öle mit 2 bis  $5\,\%$  Schwefel auf.

Schlamm, Sand und Wasser kommen je nach dem Gewinnungsverfahren in sehr wechselnder Menge im Rohöl vor. Bereits am Gewinnungsorte sucht man diese unerwünschten Bestandteile durch Absitzenlassen zu beseitigen. In vielen Fällen wird es jedoch nötig sein, da Schlamm und Wasser oft mit den Ölen eine schwer trennbare Emulsion eingehen, am Verbrauchsort die Abscheidung derselben durch Erwärmen und Filtrieren zu vollenden.

Vorkommen und Entstehung. Gefunden wird Erdöl in fast allen Ländern. Die wichtigsten Vorkommen sind, nach der Größe der Produktion geordnet, die Vereinigten Staaten, Rußland, Mexiko, Niederländisch-Indien, Rumänien, Indien, Galizien, Japan, Peru und Deutschland <sup>1</sup>).

In geologischer Beziehung ist das Vorkommen von Erdöl an keine bestimmte Formation gebunden. Die meisten Fundorte liegen in den Ausläufern größerer Gebirgsketten.

Uber die Entstehung der Erdöle gingen vor nicht allzu langer Zeit noch die Ansichten der Forscher weit auseinander. Man unterschied in der Hauptsache zwei Theorien: Die eine, von Mendelejeff aufgestellte, leitet den Ursprung des Erdöls von der Zersetzung der im Erdinnern befindlichen Metallkarbide durch Wasser her, analog der Bildung von Azetylen aus Kalziumkarbid und Wasser. Man nennt sie die anorganische Theorie. Die zweite, von Engler und Höfer aufgestellte Theorie, sucht die Erdölbildung durch eigenartige Zersetzung ungeheurer Mengen tierischer Stoffe zu erklären. Man nennt sie die organische Theorie. Diese letztere Erklärungsweise ist durch geologische Beobachtungen und chemische Experimente am besten gestützt und erfreut sich heute einer derartigen Anerkennung, daß sie als die richtige angenommen werden kann.

Von tierischen Stoffen kommt hauptsächlich die marine Fauna in Frage. Man muß sich vorstellen, daß Meeresbuchten mit reichem Wassertierbestand durch geologische Hebungen und Senkungen vom übrigen Meere abgeschnitten wurden, so daß die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) In jüngster Zeit sind auch in Venezuela in der Nähe von Maracaibo Erdölquellen entdeckt worden, deren Ergiebigkeit die Erwartungen weit übertraf.

Das Erdöl. 3

eingeschlossenen Tiere bei der nun eintretenden Konzentration des Wassers zugrunde gingen. Wurde dann ein solches Massengrab von Sand oder tonigem Schlamm überschüttet und dadurch von der Luft abgeschlossen, so konnte eine eigenartige Zersetzung der tierischen Substanzen eintreten, bei der die stickstoffhaltigen Bestandteile zerstört, das Fett aber unter höherem Druck in das Kohlenwasserstoffgemisch umgewandelt wurde, das wir heute als Erdöl bezeichnen. Zur Illustration der Möglichkeit eines solchen Massensterbens möge die von Ochsenius berichtete Tatsache dienen, daß sich im Jahre 1897 an den Ufern des Ob und Irtisch ein 2500 km langer Leichensaum von toten Fischen, die bis zu 5 m hoch lagen, hinzog.

Die Geschichte des Erdöls geht bis zu den ältesten Zeiten zurück. Man kannte und schätzte besonders den durch Verdunsten der flüchtigen Teile des Erdöls sich bildenden Asphalt und benutzte ihn zum Kalfatern von Schiffen, Einbalsamieren von Leichen, als wasserdichten Mörtel und auch als Heilmittel. Das flüssige Erdöl diente als Brennmaterial in Lampen an Stelle der pflanzlichen Öle, auch war es zur Anfertigung von Brandgeschossen geschätzt und fand in der Kriegstechnik des Altertums vielfach Verwendung (griechisches Feuer).

Die Fundorte der in der ältesten Literatur beschriebenen Erdölvorkommen liegen sämtlich in den an das Mittelländische Meer anstoßenden Ländern.

Eigentliche Bedeutung für die Technik aber erlangte das Erdöl erst durch die Entdeckung des Kolonel Drake, der am 27. August des Jahres 1859 zu Titusville in Pennsylvanien die erste große Bohrung auf Erdöl mit einer täglichen Produktion von 400 Gallonen (ca. 1500 l) niederbrachte. Der Erfolg Drakes wurde bald bekannt, und eine Menge von Leuten, die rasch reich zu werden hofften, strömten in die Gebiete längs des Oil creek ein. Es wurden außerordentlich ergiebige Quellen angefahren, darunter der Brunnen von Phillipps, welcher 3000 Faß Öl (1 Faß = 159 l) täglich auswarf. Da das pennsylvanische Öl sich besonders gut für die Verarbeitung auf Leuchtöl eignete und vorteilhafte Arbeitsweisen für die Destillation und Reinigung bald gefunden waren, fand das daraus hergestellte Leuchtöl beim Publikum leichten Absatz zu guten Preisen.

Ende der sechziger Jahre gründete John D. Rockfeller eine kleine, auf eine neue Raffinierungsmethode basierte Ölraffinerie in Cleveland. Der Einfluß dieses Mannes im Guten wie im Bösen auf die Petroleumindustrie ist bekannt. Jedenfalls muß man heute zugeben, daß ohne sein manchmal gewiß rücksichtsloses

Vorgehen die großartige Entwicklung dieser Industrie nicht stattgefunden hätte. Mit weit ausschauendem Blick erkannte er, daß der Zusammenschluß der Produzenten und Raffineure für die Entwicklung der Industrie von größter Bedeutung sei, und bereits Mitte der sechziger Jahre hatte er elf Zwölftel der amerikanischen

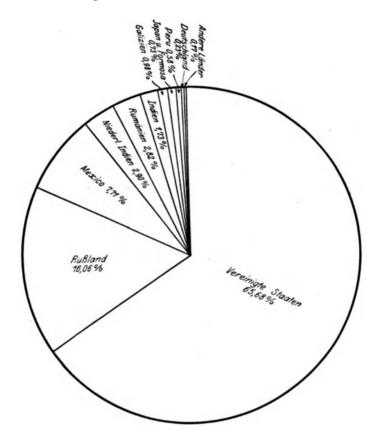


Abb. 1. Verteilung der Erdölproduktion auf die verschiedenen Länder im Jahre 1915.

Raffinerien zur Standard Oil Company vereinigt. 1870 hatte die Gesellschaft ein Kapital von 1 Million Dollars, 1881 war es bereits auf 70 Millionen Dollars (294 Mill. Mark) angewachsen.

Produktion. Mit der Produktion von Erdöl steht Amerika heute an der Spitze aller Erdöl erzeugenden Länder. Zwar sind die alten pennsylvanischen Felder, die mit der Menge und Güte ihres Erdöls die Vorherrschaft Amerikas begründet haben, in ihrer Ergiebigkeit stark zurückgegangen. Dafür ist aber in den anderen Bundesstaaten mehr wie ausreichender Ersatz gefunden worden. Die größteProduktion hat zur Zeit Kalifornien. Auf die übrigen Länder fallen verhältnismäßig geringe Bruchteile, deren Verteilung aus Abb. 1 ersichtlich ist.

Ent-Seit der deckung des pennsylvanischen Feldes im Jahre 1859 ist die Gesamtweltproduktion rapide gestiegen, wiedie nebenstehende Schaulinie Abb. 2 zum Ausdruck bringt. Sie betrug im Jahre 1915 57 Millionen Tonnen. Dem Steigen der Produktion entspricht ein Fallen der Preise. In Amerika sank der Preis stetig von 1 Dollar pro Faß (ca. 159 l) im Jahre 1900 auf 61 Cents pro Faß im Jahre 1910.

Das deutsche Erdölvorkommen ist im Vergleich zur Weltproduktion sehr gering. Nach einer Zu-

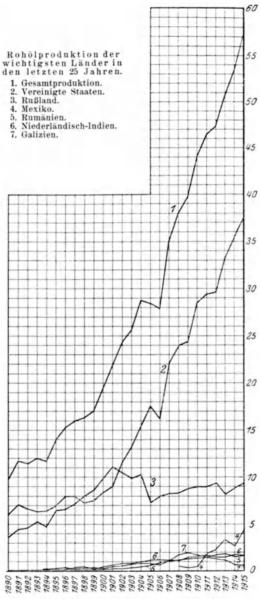


Abb. 2. Gesamtweltproduktion des Erdöls in Millionen Tonnen.

sammenstellung des Kaiserlich statistischen Amts wurden in Deutschland an Erdöl gewonnen:

1910 145 168 t, 1911 142 992 t;

seither hat sich die Produktion nicht wesentlich geändert. Die Erdölgewinnungsstätten Deutschlands verteilen sich in der Hauptsache auf Hannover (Wietze) und Elsaß (Pechelbronn). Das deutsche Erdöl ist nicht reich an Benzin und Petroleum, gibt jedoch ein Schmieröl mittlerer Güte, das besonders für Eisenbahnzwecke glatten Absatz findet.

Die Gewinnung des Erdöls geschah ursprünglich durch von Hand gegrabene Brunnen, mit denen naturgemäß größere Tiefen nicht zu erreichen waren. Erst als man die von der Wassergewinnung her bekannte Methode des Bohrens artesischer Brunnen auf die Erdölgewinnung anwendete, gelang es, größere Mengen zutage zu fördern. Diese Methode ist in ihrer Anwendung auf die Erdölindustrie besonders in Nordamerika ausgebildet worden und hat von dort aus Eingang in alle ölerzeugenden Länder gefunden. Die Bohrlöcher werden fast immer durch Meißelbohrung, mit oder ohne Verwendung von Spülwasser zum Herausbringen des Bohrschmantes, niedergebracht. Rotierende Bohrungen mit Diamantkrone kommen nur äußerst selten zur Anwendung. Das Bohrloch muß zum Schutze gegen Wassereinbruch und gegen den Gebirgsdruck durch starke Eisenrohre verrohrt werden.

Die Förderung des Öls aus dem Bohrloch geschieht, wenn nicht starker Gasdruck das Öl von selbst in die Höhe treibt (Springer), durch Schöpfen oder Pumpen. Als Schöpflöffel wird ein 10—12 m langes, unten mit einem einfachen Ventil versehenes Rohr verwendet, das durch eine besondere Maschine ein und aus gefördert wird. Als Pumpen dienen Saug- und Hubpumpen, deren Querschnitt demjenigen des Bohrloches angepaßt ist. Dicke Öle werden gelöffelt, dünnere Öle können gepumpt werden.

Zur Lagerung des geförderten Rohöls stellt man in der Nähe des Bohrloches eiserne Behälter auf oder bringt das Öl in Erdgruben unter, die mit Ton oder Asphalt abgedichtet werden. Zement eignet sich nicht für diesen Zweck, da etwa entstehende Risse nicht repariert werden können. Frischer Zement haftet nämlich am öldurchtränkten alten Material nicht. Im übrigen sind Zement und Beton gegen Einwirkung von Teer und Mineralölen unempfindlich, während sie von fetten Ölen angegriffen werden. Solche Erdreservoire werden bis zu erstaunlichen Größen

Das Erdöl.

ausgeführt. Eines der größten Reservoire, welches sich in Kalifornien befindet, faßt  $10~{\rm Mill.~Barrel}=1590~{\rm Mill.~Liter.}$ 

Der Transport. Aus diesen Reservoiren wird das Öl durch geeignete Transporteinrichtungen in die Raffinerien oder, wenn es als Heizöl verwendet wird, direkt zu den Verbrauchsstellen gebracht. In Amerika ist die Beförderung des Öls mittels Rohrleitungen, welche über das ganze Land netzartig ausgebreitet sind, das vorherrschende Beförderungsmittel, und zwar sowohl von den Produktionsstätten zu den Raffinerien als auch von diesen zu den Seehäfen.

Man unterscheidet Sammelleitungen und Hauptleitungen. Von einer Gruppe von Bohrlöchern führen die Sammelleitungen, welche aus schmiedeeisernen Röhren von ca 2" Durchmesser bestehen, zu Zentralstationen. Diese verfügen über genügend große Reservoire, um das ihnen zugepumpte Öl vorläufig lagern zu können. Von diesen Zentralstationen wird das Öl durch sog. Hauptleitungen den Raffinerien durch kräftige Dampfpumpen zugedrückt. Der Durchmesser dieser Hauptrohrleitungen beträgt 4—12". Der von den Pumpen zu überwindende Druck ist je nach der Länge der Rohrleitung, der Schwerflüssigkeit des Öls und der Steigung der Leitung verschieden. Er kann bis zu 210 Atmosphären steigen.

An den Hauptleitungen sind in Abständen von 30-70 englischen Meilen (1 engl. Meile=1.609 km) einzelne Pumpstationen angelegt, welche je ein Reservoir für das ankommende und für das abgehende Öl haben.

Der Transport des Öls durch diese Leitungen (Pipe lines genannt) stellt sich in Amerika viermal so billig als der Transport in Eisenbahn-Zisternenwagen.

Die letzteren, welche in den übrigen Erdöl produzierenden Ländern am meisten in Gebrauch sind, bestehen aus einem Fahrgestell, auf welchem ein zylindrischer, genieteter Kessel befestigt ist. Der Kessel ist mit einem Expansionsdom und einer Abflußleitung versehen. Sein Inhalt beträgt in der Regel 10 bis 15 000 kg. Neuerdings werden auch, besonders in Amerika, Kesselwagen bis zu 50 000 l Inhalt mit vier Achsen gebaut. Die Füllung der Wagen geschieht durch sog. Füllständer, welche oberhalb der Gleise parallel zu diesen angeordnet sind. Auf den größeren Füllstationen sind Vorkehrungen getroffen, daß ein ganzer Zug von Kesselwagen gleichzeitig beladen werden kann.

Ist der Transport im Kesselwagen nicht angängig, so muß das Öl in Fässern oder in Kanistern verschickt werden. Für Schmieröl ist noch jetzt der Transport in Fässern der gebräuchlichste. Die Fässer wurden früher für den Petroleumversand aus Eichenholz hergestellt und hatten einen Inhalt von 50 Gallonen=180 l. In neuerer Zeit finden jedoch die Eisenfässer aus geschweißtem Stahlblech häufiger Verwendung. Diese haben für den Petroleumtransport ca. 200 l und für den Transport von Benzin ca. 200 oder 400 l Inhalt. Die Benzinfässer sind innen verzinkt, um zu verhindern, daß das Benzin Rostfärbung annimmt.

Kanister werden aus Weißblech hergestellt. 1 Kanister hat einen Inhalt von 5 Gall.=19 l. Je zwei gefüllte Kanister werden in eine Holzkiste verpackt. Diese Art des Transports ist besonders für den Handel im Orient beliebt, wo der Landtransport auf Wagen oder auf Lasttieren stattfinden muß.

Zum Überseetransport dienen heutzutage fast ausschließlich Tankschiffe, welche mit allen Einrichtungen zum Be- und Entladen versehen sind. Neuerdings werden diese Schiffe durch Ölmotoren angetrieben. So, als einer der ersten, der holländische Dampfer "Vulkanus", welcher eine Ladefähigkeit von 1000 t Ölhat und durch Dieselmotoren von 500-PS.-Leistung angetrieben wird. Die Tankschiffe sind in der Regel so eingerichtet, daß sie als Rückfracht auch feste Güter befördern können.

#### 2. Spezieller Teil.

Verhalten bei der Destillation. Die Verwendungsfähigkeit der Rohöle als flüssige Brennstoffe wird bedingt durch ihr Verhalten bei der fraktionierten Destillation. Der Gehalt des Rohöls an leicht oder schwer siedenden Bestandteilen gibt darüber Auskunft, ob es für einen bestimmten Zweck brauchbar ist (Ausführung der Destillationsprobe siehe "Untersuchungsmethoden"). Nach dem Ergebnis der Destillationsprobe richten sich auch die technischen Anordnungen, die bei Verwendung zu treffen sind. So darf z. B. ein stark benzinhaltiges Öl vor dem Zerstäuben in der Ölfeuerung nicht vorgewärmt werden, weil sonst Dampfbildung in der Rohrleitung auftritt, die ein unruhiges Brennen zur Folge hat; während andererseits ein dickes, stark asphaltoder paraffinhaltiges Rohöl ohne genügende Vorwärmung sich nicht hinreichend zerstäuben läßt.

Dasselbe gilt vom Verbrennen im Diesel- oder Glühkopfmotor — Explosionsmotoren kommen für Rohöl nicht in Betracht. Stark benzinhaltige Öle werden zum Stoßen in der Maschine neigen, Öle mit hohem Prozentsatz an hochsiedenden Bestand-

Das Erdöl.

9

teilen werden bei Zuleitung und Zerstäubung Schwierigkeiten bereiten und auch zur Bildung von Rückständen im Zylinder Veranlassung geben.

Die nachstehende Tabelle 1 gibt über das Verhalten der Rohöle bei der Destillation Auskunft. Angaben über spezifisches Gewicht und Flammpunkt, die mit dem Destillationsverlauf in engem Zusammenhang stehen, dienen zur Vervollständigung.

Verwendung als Heiz- und Treiböl. Besonders berücksichtigt sind in nachstehender Tabelle die deutschen Rohöle. Ausländische Rohöle kamen vor dem Kriege als flüssige Brennstoffe für Deutschland wegen der hohen Zollbelastung von 7,50 M. pro 100 kg netto nicht in Betracht. Wegen ihres verhältnismäßig hohen Preises fanden auch die deutschen Rohöle nur als Treiböle für Motoren Verwendung.

Bei dieser Verwendung muß berücksichtigt werden, daß die deutschen Erdöle und besonders die schweren Wietzer oft stark schlamm- und wasserhaltig sind. Man beseitigt diese unerwünschten Beimischungen durch Erwärmung und Filtration durch Filz oder dergleichen. Besonders der feine Schlamm macht sich unangenehm bemerkbar, weil er sich zwischen Kolben und Zylinder festsetzt und dort eine schmiergelnde Wirkung ausübt, wodurch Undichtigkeiten entstehen.

Im übrigen richtet sich die Verwendung von Rohölen für Feuerungs- oder motorische Zwecke nach dem Werte, welchen das Öl für die weitere Verarbeitung hat. Ein Rohöl, welches reich an Benzin und Leuchtöl oder an gutem Schmieröl ist, wird man nicht verfeuern, sondern die in ihm steckenden Werte durch den Veredelungs-, bzw. Raffinationsprozeß herausholen und nur die minderwertigen Rückstände, die ja fast denselben Heizwert haben wie das Rohöl selbst, als Brennstoff verwerten. Andererseits wird man Öle mit geringem Gehalt an hochwertigen Destillationsprodukten oder solche, deren Verarbeitung wegen ihrer chemischen Zusammensetzung große Schwierigkeiten bereitet, mit Vorteil als Heizöle verwenden.

In diese letztere Klasse von Rohölen ist besonders das kalifornische, das Texas-Rohöl, ferner gewisse mexikanische, argentinische und ostindische Öle einzureihen.

Vor allem das kalifornische Rohöl, dessen Menge ca.  $35\,\%$  der Produktion der Vereinigten Staaten ausmacht, wird in ganz ausgedehntem Maße als Heizöl verwendet.

Durch die ungeheure Entwicklung der Automobilindustrie in der Nachkriegszeit besonders in Amerika ist bereits ein fühlbarer Mangel an Benzin eingetreten, dem man teils durch

Tabelle 1.

	Spez.	Flamm-		Siedeanalyse in Prozenten				
Bezeichnung	Gew. bei 15° C	punkt	bis 130°	130—270 °	270 b.	Rück- stand		
		o C	º/o	9/0	0/0	0/0	<b></b>	
Kalifornisches Rohöl	0.962	82	$ m Anf.~150^{0}$	bis 300°	32	68	Zähflüssigk. bei 80°=4.3° Engler	
Kaliforn. Rohöl Coalingadistr.	0.958	111	Anf. 225 º	bis 300°	31	69	do. bei 80° = 3.1° Engl.	
Argentinisches Rohöl	0.910	124	Anf. 250°	bis 300°	24	76	do. bei $80^{\circ}$ = $13.6^{\circ}$ Engl.	
Argentin. Rohöl	0.903	45	4	22.5	4	69.5		
Peruan. Rohöl	0.865	unt.15	21	29	9	41		
Schweres Wietzer Rohöl	0.942	105	Anf. 129°	11.9	8.8	79	do. bei $50^{\circ}$ = $15^{\circ}$ Engl. do. bei $80^{\circ}$	
Dasselbe	0.925	1	Anf. 104°		9.2	75.2	$=4.7^{\circ}$ Engl.	
Dasselbe	0.951	109	Anf. 130°		10.4	80.6	ľ .	
Leicht.Wietzer Rohöl	0.891	53	0.65	20.1	7.4	71.5		
Elsässer Rohöl Oberstritten	0.880	unt.15	5	22.2	7.1	65.3		
Pennsylvanisch. Rohöl	0.805	unt.15	12.7	49.4	12.4	24.8		
Russische Roh- naphta	0.880	31	2	27	15	56		
Russische Roh- naphta	0.873	38	Anf. 140°	40	13	47	-	
Russ. Rohnapht. Berekie	0.804	28.5	4.5	bis 300°	35	60		
Galizisch. Rohöl Boryslaw	0.862	unt.15	6.8	26	7.2	60		
Galizisch. Rohöl Schodnica	0.858	unt.15	20	44.5	10.5	25		
Mexikanisches Rohöl	0.934	24	7	33	31	24	do. bei $15^{\circ}$ = $11^{\circ}$ Engl.	
Texas-Rohöl	0.944	120	Anf. 210°	16.8	12.5	70.7	∫do. bei 20° )=33.9ºEngl.	
Borneo-Rohöl	0.862	unt.15	11.2	59	5	24.5	(—00.0 mig.	
Rumän. Rohöl Bustenari	0.854	unt.15	20	35	7	38		
-	1	unt.15	10	bis 300°	40	50	0.13 % S	
Sumatra-Rohöl	0.792	unt. 0	34	50.5	4	11.5	<b>7::</b> 1 (1 (00.0)	
Brasilian. Rohöl	0.920	87	Anf. 240°	bis 300°	19	81	Zähfl. (80°) = 1.8° Engl.	

Erschließung neuer Quellen (Gewinnung aus Erdgasen), teils durch besondere Verfahren (Krakdestillation, Zersetzungsdestillation) zu steuern sucht.

Über das Anwachsen des Verbrauchs an Heizöl in Amerika gibt die nachfolgende, von Dr. David Dav<sup>1</sup>) aufgestellte Tabelle einen Überblick:

```
1907
     32 653 110 Faß (1 Faß=159 l)
1908 40370261
1909 50719987
1910 61 073 798
```

Von großem Interesse sind daher auch die Lieferungsbedingungen für Heizöle, welche Irving C. Allen (Departement des Innern) im Auftrage der Regierung der Vereinigten Staaten aus-Diese Bedingungen legt die amerikanische Regearbeitet hat. gierung allen Heizölbezügen zugrunde. Sie gelten natürlich nicht nur für Rohöle, sondern auch für alle anderen Erdölprodukte, soweit sie für Feuerungszwecke Verwendung finden.

Die Hauptpunkte der amerikanischen Bedingungen sind folgende:

1. Zusammensetzung.

Das Heizöl soll entweder ein natürliches homogenes Öl oder dessen homogener Rückstand sein. Es darf nicht durch Zusammenmischen eines leichten Öls mit einem schweren Rückstand derart hergestellt sein, daß hierdurch eine bestimmte gewünschte Dichte erreicht wird?).

2. Flammpunkt.

Der Flammpunkt soll im geschlossenen Abel-Penskyoder Pensky-Martens-Apparat nicht unterhalb 60°C liegen.

- 3. Das spez. Gewicht soll zwischen 0.85 und 0.96 bei 15°C liegen.
- 4. Die Zähflüssigkeit muß so gering sein, daß das Öl auch bei einer Temperatur von 0°C nicht zu schwer flüssig wird. Es soll bei gewöhnlicher Lufttemperatur durch eine vierzöllige, 10 Fuß lange Leitung unter einem Druck von 1 Fuß noch durchfließen.
- 5. Der Heizwert soll nicht unter 10000 WE pro Kilogramm betragen.
- 6. Der Wassergehalt soll 2% nicht übersteigen.

Zeitschr. "Petroleum" Nr. 9 v. 7. Febr. 1912, S. 461.
 Sofern es sich um eine Mischung verschiedener Öle handelt, muß vom Lieferanten darauf hingewiesen und der Preis entsprechend reduziert werden.

- 7. Der Schwefelgehalt soll 1% nicht übersteigen.
- 8. Schmutz, Sand oder Ton dürfen nur spurenweise enthalten sein.

Diese Bedingungen dürften auch für die deutschen Verhältnisse zweckentsprechend sein. Ein vollständiger Abdruck derselben findet sich im Anhang.

Chemische und physikalische Konstanten. Ihrem elementaren Aufbau nach bestehen die Rohöle aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Das Verhältnis zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff-Stickstoff schwankt nur innerhalb geringer Grenzen, wie aus nachfolgender Tabelle 2 hervorgeht.

Im Mittel besteht Erdöl und seine Destillationsprodukte aus 80-87% Kohlenstoff und 10-14% Wasserstoff.

Schwefel ist in den meisten Rohölen nur in ganz geringer Menge vorhanden, die für die Verwendung derselben als flüssige Brennstoffe gänzlich belanglos ist. Der Schwefelgehalt schwankt zwischen  $^{1}/_{100}$  und  $^{1}/_{2}$ %. Eine Ausnahme davon machen die Ohio-, Texas-, kalifornischen und mexikanischen Öle, bei denen

Tabelle 2.

Bezeichnung	Kohlen- stoff C	Wasser- stoff H	Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff O+N+S	Bemerkungen
Deutsches Rohöl (Ödesse)	80.4	12.7	6.9	
Deutsches Rohöl (Wietze)	86.0	11.0	3.0	
Deutsches Rohöl (Pechel-	30.0	11.0	3.0	
bronn)	85.6	9.6	4.8	
Dasselbe	88.3	11.1	0.6	
Deutsches Rohöl (Tegern-	00.0	11.1	0.0	· ·
see)	86.95	11.09	1.96	
Pennsylvanisches Rohöl .	83.6	12.9	3.5	
Westgalizisches Rohöl	85.3	12.6	2.1	
Ostgalizisches Rohöl	82.2	$12.0 \\ 12.1$	5.7	
Rumänisches Rohöl	83.10	$12.1 \\ 12.31$	4.59	
Rumänisches Rohöl	65.10	12.51	4.59	
	85.29	14.01	0.5	
(Campeni)		14.21	I I	
Kalifornisches Rohöl	86.0	13.0	1.0	
36 13 1 3 75 3 11	86.9	11.8	1.3	9 0 07 0 /
Mexikanisches Rohöl Ohio-Rohöl	82.70	11.47	(O + N) 3.56	S 2.27 %
Burmah-Rohöl	84.2	13.1	$\frac{2.7}{2.5}$	$\mathrm{S}2.16\%$
Texas-Rohöl	83.8	12.7	3.5 (O   N) 0.20	Q 1 7 F 0/
Kalifornisches Rohöl	84.17	13.69	(O + N) 0.39	$\mathrm{S}1.75\%$
	00.07	11.00	(O   N) 1 70	0.000/
(Coalinga)	86.37	11.30	(0 + N) 1.73	S 0.60%
Brasilianisches Rohöl .	87.0	12.36	$ ({ m O}+{ m N})0.13 $	$\mathrm{S}~0.50\%$

Das Erdöl.

der Schwefelgehalt bis zu 5% steigen kann. Aber selbst bei so hohen Schwefelgehalten kann nach den bisherigen Erfahrungen von einer merklichen Schädigung der Kesselbleche oder des Innern der Motoren keine Rede sein. (Siehe auch Gräfe: "Ölmotor" 1912 Heft 2.)

Dagegen können erhebliche Zerstörungen durch den Schwefelgehalt des Feuerungsmaterials hervorgerufen werden, sobald die Temperatur der Verbrennungsprodukte unter deren Taupunkt sinkt. Es ist daher besonders bei Abwärmegewinnungsanlagen an Ölmotoren darauf zu achten, daß die Auspuffgase noch mit einer genügend hohen Temperatur abziehen, so daß die Bildung von schweflig-, bzw. schwefelsauren Kondensaten vermieden wird.

Der Schwefel ist im Öl in der Form schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe enthalten; bei den hoch schwefelhaltigen Ölen zum Teil auch als freier Schwefel in Lösung. Seine Entfernung wird in den Raffinerien nach dem Verfahren von Frasch durch Destillation über feinverteiltes Kupferoxyd bewirkt.

Außer sandigen oder tonigen Bestandteilen, die in manchen Erdölen vorhanden sind und daraus durch geeignete Filtration entfernt werden können, enthält jedes Öl noch geringe Mengen anorganischer Bestandteile, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben. Die Asche besteht aus Eisen, Kalk, Magnesia, Tonerde u. dgl., die wahrscheinlich durch die im Öl enthaltenen organischen Säuren aus dem Gestein herausgelöst wurden. Ihr Prozentsatz im Öl ist außerordentlich gering und hat für seine Verwendung als Brennstoff im allgemeinen keine Bedeutung. Jedoch wurde bei Ölen, deren Asche vornehmlich Kieselsäure enthält, eine starke Abnutzung der Zylinderwandungen und Kolbenringe beobachtet<sup>1</sup>). Nach Höfer wurden gefunden im

Die Zähflüssigkeit (Viskosität) des Rohöls schwankt je nach seiner Herkunft außerordentlich. Sie steht im innigsten Zusammenhang mit dem spez. Gewicht und den Ergebnissen der Siedeanalyse, insofern, als die höher siedenden Anteile neben

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Constam u. Schläpfer (Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1913, Nr. 38 ff.).

dem höheren spez. Gewicht auch eine größere Zähflüssigkeit besitzen. Außerdem ist die Zähflüssigkeit des Rohöls von der Natur der hochsiedenden Fraktionen abhängig. Rohöle mit großem Asphaltgehalt werden eine hohe Zähflüssigkeit aufweisen.

Als oberste Grenze für die Verwendungsfähigkeit eines Öles für Motorenzwecke kann man eine Zähflüssigkeit von 5—6 Engler-Graden, bestimmt bei einer Temperatur von 80°C, annehmen. Die Anwärmung des Öles durch das ablaufende Kühlwasser genügt bei dieser Viskosität noch, um das Öl durch die Rohrleitungen zu bringen.

Der Heizwert des rohen Erdöls schwankt zwischen 9500 und 11 500 WE, beträgt also im Mittel 10 500 WE. Die Bestimmung des Heizwertes durch Berechnung aus der Elementaranalyse nach der Verbandsformel

$$H_u = 81\,\mathrm{C} + 290\,\Big(\mathrm{H} - \frac{\mathrm{O}}{8}\Big) + 25\,\mathrm{S} - 6\,\mathrm{W},$$
 wobei  $H_u$  den unteren Heizwert pro Kilogramm C " Prozentgehalt an Kohlenstoff H " " " Wasserstoff S " " " Schwefel W " " Wasser

bedeutet, ist ungenau.

Zuverlässige Resultate sind nur von der kalorimetrischen Heizwertbestimmung zu erwarten, deren Prinzip darauf beruht, daß eine genau gewogene Menge Öl in einer mit Sauerstoff gefüllten, geschlossenen Bombe verbrannt wird. Die Bombe steht in Wasser, so daß die erzeugte Verbrennungswärme an dieses vollständig abgegeben wird. Aus der Menge des Wassers bzw. dem Wasserwert der Bombe und der Temperatursteigerung läßt sich dann der Wärmegehalt des Öls direkt berechnen.

Der Luftbedarf des Rohöls läßt sich aus der Elementaranalyse nach der sogenannten zweiten Verbandsformel

$$\frac{\frac{8}{3}C + 8H + S - O}{23} \text{ kg oder } \frac{\frac{8}{3}C + 8H + S - O}{30} \text{ cbm}$$

berechnen. Nach dieser Formel erhält man für Rohöl unter Zugrundelegung einer Elementaranalyse von 84% C, 12% H, 1% O einen theoretischen Luftbedarf von 14 kg oder 10,5 cbm Luft pro 1 kg Öl Der tatsächliche Luftbedarf beträgt das 1,2 bis 1,5 fache des theoretischen.

## II. Die Verarbeitungsprodukte des Erdöls.1. Die Methoden der Verarbeitung.

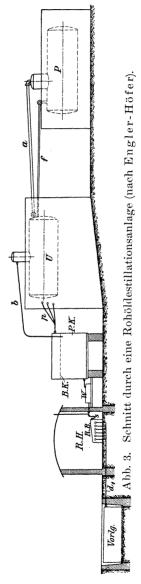
Die Verarbeitung des Rohöls erfolgt durch Destillation und

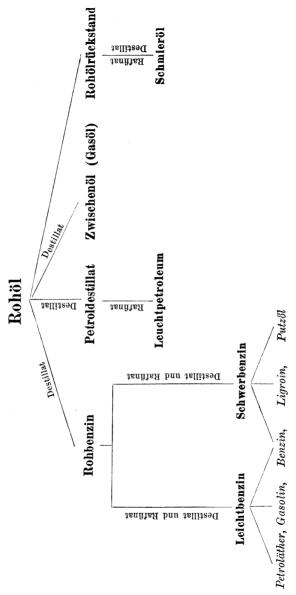
nachherige Raffination. Bei der Destillation verdampfen die einzelnen im enthaltenen Kohlenwasserstoffe Rohöl bzw. Kohlenwasserstoffgruppen, durch die fortschreitende Erhitzung ihr Siedepunkt erreicht ist. Die entstandenen Dämpfe werden durch Kühlung niedergeschlagen (kondensiert) und die Kondensate getrennt aufgefangen. Man bewirkt durch dieses Verfahren eine Trennung der im Öl enthaltenen Kohlenwasserstoffe nach bestimmten technisch verwertbaren Gruppen. Die Isolierung der einzelnen chemischen Individuen ist nach dem heutigen Stande der Technik nicht möglich.

in denen Kessel. das destilliert wird. sind stehender liegender Bauart und werden entweder durch direkte Feuerung — Naturgas oder Ölrückstände — oder indirekt durch Dampf geheizt. Vielfach nimmt man auch, besonders bei der Destillation der hochsiedenden Bestandteile, direkten Dampf oder Vakuum zu Hilfe. Abb. 3 zeigt den schematischen Längsschnitt durch eine Rohöldestillationsanlage.

Beim Auffangen der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen, Fraktionen genannt, richtet man sich nach dem spezifischen Gewicht. In der Regel werden vier Fraktionen aufgefangen, Benzin, Leuchtöl (Petroleum), Mittel- oder Gasöl und Schmieröl.

Sollen die Fraktionen weiter gereinigt werden, so geschieht dies durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure, indem das betr. Destillat in hohen, konisch zulaufenden Behältern (Agitatoren [Abb. 4])





mit einer vorher ausprobierten Menge konzentrierter Schwefelsäure innig vermischt wird. Die Mischung wird mittels mechanischer oder Druckluftrührer durchgeführt. Die Schwefel-

säure hat die Eigenschaft, dem Öl alle harzigen Bestandteile zu entziehen.

Nachdem sich die Säure mit den gelösten Harzen genügend abgesetzt hat, wird sie abgezogen, das Öl mit Wasser kräftig

nachgewaschen und die letzten Schwefelsäurespuren sowie die etwa im Öl enthaltenen organischen Säuren durch Lauge neutralisiert.

Ein Schema des Arbeitsganges bei der Verarbeitung des Rohöls auf marktfähige Produkte gibt vorherstehende Zusammenstellung wieder.

Wesentlich günstigere Resultate in bezug auf die Beschaffenheit der Destillate erzielt man mit den

Hochvakuumapparaten System Steinschneider-Porges der Brünn-Königsfelder Maschinenfabrik <sup>1</sup>). Der-

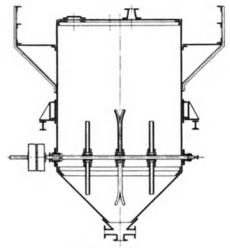


Abb. 4. Agitator.

artige Anlagen sind in Rumänien (Ploesti), Niederländisch-Indien (Borneo) und in deutschen Raffinerien in Betrieb.

Besonders bei der Destillation von Rückständen, die bisher im Krakbetrieb weiter verarbeitet wurden, lassen sich auf diese Weise Mehrausbeuten bis zu  $10\,\%$  erreichen. Auch in bezug auf Farbe, Flammpunkt und Viskosität sind die so erhaltenen Destillate besser, der Asphalt infolge seines geringen Gehaltes an freiem Kohlenstoff wertvoller.

#### 2. Benzin.

Chemische Zusammensetzung. Die Bezeichnung "Benzin" umfaßt alle leichtsiedenden Destillationsprodukte des Rohöls, die bis zur Temperatur von  $150\,^{\rm o}$  C übergehen. Ihrer chemischen Natur nach sind dies bei den amerikanischen und galizischen Benzinen fast ausschließlich die Homologen der Methanreihe, von denen die wichtigsten Glieder in nachstehender Tabelle zusammengefaßt sind.

<sup>1)</sup> Mitt. d. Inst. f. Kohlenvergasung, Wien 1920 Nr. 4.

Nam e	Formel	Elementarzus: C º/o	ammensetzung	Siedepunkt
Pentan	$ \begin{array}{c} C_5H_{12} \\ C_6H_{14} \\ C_7H_{16} \\ C_8H_{18} \end{array} $	83.33	16.67	37° C
Hexan		83.72	16.28	69° C
Heptan		84.00	16.00	98° C
Oktan		84.21	15.79	125° C

Die russischen Benzine gehören vorwiegend der Naphtengruppe an:

Name	Formel	Elementarzus: C %	ammensetzung H %	Siedepunkt
Zyklohexan Heptanaphten . Oktonaphten . Nononaphten .	$egin{array}{c} { m C_6H_{12}} \\ { m C_7H_{14}} \\ { m C_8H_{16}} \\ { m C_9H_{18}} \\ \end{array}$	85.71 85.71 85.71 85.71	14.29 14.29 14.29 14.29	80—82° C 100—101° C 119° C 135—136° C

Das indische Benzin besteht ebenfalls hauptsächlich aus Gliedern der Naphtenreihe, enthält aber auch noch Glieder der Benzolreihe, die sein spez. Gewicht erhöhen.

Als mittlere Elementaranalyse eines Benzins, wie es zum Betriebe von Automobilen benutzt wird, wurden folgende Zahlen gefunden:

Daraus berechnet sich der theoretische Luftbedarf zu 11,5 cbm pro 1 kg Benzin. Der untere Heizwert dieses Benzins wurde zu 10160 WE/kg ermittelt<sup>1</sup>). Er kann bis 10400 WE betragen.

Bedeutung der Siedeanalyse. Über den Wert eines Benzins entscheidet der Destillationsverlauf bei der Siedeanalyse. Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung können unberücksichtigt bleiben. Sie kommen nur für Lampenbenzin, wie es für Grubenlampen verwendet wird, in Frage. Für diese eignet sich das amerikanische wegen seines höheren Gehaltes an Wasserstoff besser als das indische.

Die Bewertung des Benzins im Handel geschieht aber nicht nach den Siedegrenzen, sondern nach dem spez. Gewicht. Der Grund dazu ist darin zu suchen, daß, bei dem hohen und schwankenden Preise der Benzindestillate und bei dem wechselnden Bedarf des Marktes an verschiedenen Qualitäten, der Fabrikant darauf sehen muß, aus einer gegebenen Menge Roh-

<sup>1)</sup> Neumann, Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1909 Nr. 9, S. 334.

benzin möglichst vorteilhaft die marktgängigen Sorten herzustellen. Dies kann natürlich am einfachsten durch Mischen der verschiedenen Destillate geschehen. Dem Käufer aber, der das Benzin für einen bestimmten Zweck gebrauchen will, ist mit der Angabe des spez. Gewichts nicht gedient, sondern er muß

ein Benzin haben, das in bezug auf seine Destillationskurve gewissen Bedingungen entspricht.

Man kann nun den Grundsatz aufstellen, daß dasjenige Produkt, gleichgültig ob Leichtoder Schwerbenzin. am wertvollsten ist. dessen Zusammensetzung möglichst homogen ist, dessen Siedegrenzen also möglichst eng zusammen liegen. Wird z.B. ein Benzin von mittlerem spez. Gewicht aus einem sehr leichten und einem sehr schweren Benzin zusammengemischt, so wird die Siedekurve steil verlaufen. Für den Motor hat das den Nachteil, daß die

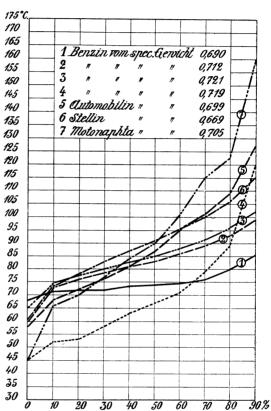


Abb. 5. Siedekurven verschiedener Benzinsorten.

flüchtigen Bestandteile zuerst verdunsten, während die schweren zurückbleiben. Ein solches Verhalten kann besonders bei Automobilmotoren zu großen Unannehmlichkeiten führen, wenn auch zugestanden werden muß, daß durch Konstruktion geeigneter Vergaser viel zur Abhilfe getan werden kann.

Zur Illustrierung des oben Gesagten möge obenstehende Schaulinienzusammenstellung dienen, aus der die großen Unterschiede in den Siedekurven bei fast gleichen spez. Gewichten hervorgehen. Handelssorten. Eine Zusammenstellung der im Handel üblichen Benzinsorten sei in nachstehender Tabelle 3 gegeben. Die Angaben für Siedegrenzen und spez. Gewicht sind natürlich unter den vorher besprochenen Gesichtspunkten zu bewerten.

Bezeichnung	Spez. Gewicht bei 15° C	Siedegrenzen
Gasolin I (Petroläther)	0.650/60	30/80°
Gasolin II (Leichtbenzin)	0.660/80	30/950
Autoluxusbenzin	0.690/700	50/105°
Automobilbenzin I	0.700/705	$50/110^{\circ}$
Motorenbenzin I	0.715/20	50/115°
Handelsbenzin	0.725/35	70/115°
Waschbenzin (Ligroin)	0.740/50	$80/120^{\circ}$
Schwerbenzin (Mineralterpentinöl,		
Lackbenzin)	0.750/60	80/1300

Tabelle 31).

Das spez. Gewicht des Benzins wird beeinflußt durch die Herkunft des Rohprodukts. Das indische Benzin hat bei gleichen Siedegrenzen ein höheres spez. Gewicht als das pennsylvanische. So hat z.B. ein Automobilbenzin aus pennsylvanischem Rohbenzin ein spez. Gewicht von 0,695—0,705, während dieselbe Qualität aus indischem Rohbenzin ein spez. Gewicht 0,705—0,715 aufweist.

Vorschläge zu einer anderen Regelung des Handels mit Benzin, beruhend auf einer Bewertung der Benzine nach der Siedegrenze, nicht nach dem spez. Gewicht, sind von K. Dieterich-Helfenberg<sup>2</sup>) gemacht worden. Danach sollen analog wie beim Handel mit Benzol die Benzine nach der Höhe derjenigen Anteile bewertet werden, die bis 100°C überdestillieren. Dieterich schlägt vor, drei Klassen von "Prozent Motorenbenzinen" zu unterscheiden:

- 1. 90 %-Motoren Benzin-Leicht-, Luxusbenzin, bei dem bis  $100^{\,0}$  mindestens  $90\,\%$  übergehen müssen, also nicht mehr wie  $10\,\%$  Anteile über  $100^{\,0}$  vorhanden sind.
- 2. 70%-Motoren Benzin-Mittelbenzin, bei dem bis 100% mindestens 70% übergehen müssen, also nicht mehr wie 30% über 100% übergehende Anteile vorhanden sind.
- 3. 25–30 %-Motoren Benzin-Schwer-, Nutzbenzin bei dem bis  $100^{\,0}$  mindestens  $25\,\%$  übergehen müssen, also nicht mehr wie  $75\,\%$  über  $100^{\,0}$  übergehende Anteile vorhanden sind.

<sup>1)</sup> Bezieht sich auf Benzin galizischen Ursprungs.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zeitschr. Petroleum, XII. Jahrg. S. 647.

Für andere als Motorenbenzine könnten dann noch Prozent-, Wasch-, Extraktions-, Lösungsbenzine gehandelt werden.

Eingehende Begründungen der Dieterichschen Vorschläge, sowie neue Methoden zur Untersuchung von Motorenbetriebsstoffen (insbesondere die Dracorubinprobe) finden sich in den im Verlage des Mitteleuropäischen Motorwagen-Vereins, Berlin 1915 und 1916 erschienenen beiden Sonderschriften:

"Die Analyse und Wertbestimmung der Motoren-Benzine-, Benzole und des Motor-Spiritus des Handels" und

"Die Unterscheidung und Prüfung der leichten Motorbetriebsstoffe und ihrer Kriegsersatzmittel" von Dr. Karl Dieterich.

Zollerleichterungen. Für stationäre Motoren können die billigeren, schwerer siedenden Destillate verwendet werden. Um den Bezug von Schwerbenzin zum Betriebe von Motoren (S. G. 0,750—0,770 inkl. bei  $15\,^{0}$  C) für das Kleingewerbe zu erleichtern, ist staatlicherseits die Einrichtung getroffen, daß dieses Destillat zum ermäßigten Zollsatz von 2 M. pro  $100~{\rm kg}$  brutto bzw.  $2.50~{\rm M}$ . pro  $100~{\rm kg}$  netto eingeführt werden darf.

Leichte Mineralöle, also auch solche, die zum Automobilbetrieb geeignet sind, können zum Betriebe von Motoren zollfrei an solche gewerbliche Unternehmungen abgelassen werden, deren Jahresbedarf 100 dz nicht übersteigt und welche nicht mehr als 50 Gehilfen beschäftigen. (Näheres über diese Zollerleichterungen siehe Anhang.) Auch diese letzte Bestimmung ist im Interesse des Kleingewerbes ergangen.

Einfuhr. Der deutsche Benzinbedarf wurde vor dem Kriege hauptsächlich durch die Einfuhr aus Amerika und Niederländisch-Indien gedeckt. Einen nicht unerheblichen Anteil lieferte auch Rumänien, Rußland und Galizien.

Feuergefährlichkeit. Als leichtester Anteil des Erdöls besitzt das Benzin große Flüchtigkeit und dadurch auch Feuergefährlichkeit. Für seine Lagerung und seinen Transport sind daher besondere Verordnungen erlassen. Nach diesen Verordnungen (siehe Anhang) werden die feuergefährlichen Flüssigkeiten in drei Gefahrenklassen eingeteilt, in deren erste sämtliche Benzinsorten wegen ihres niedrigen Entflammungspunktes eingereiht werden müssen. Nach Holde beträgt der Flammpunkt bei Benzin:

```
Siedegrenzen des
```

Benzin . . . . . 
$$50-60^{\circ}$$
  $60-78^{\circ}$   $70-88^{\circ}$   $80-100^{\circ}$   $80-115^{\circ}$   $100-150^{\circ}$  Flammpunkt unter  $-58^{\circ}$   $-39^{\circ}$   $-45^{\circ}$   $-22^{\circ}$   $-21^{\circ}$   $+10^{\circ}$ 

Von den in § 5, § 6 und § 7 dieser Verordnungen niedergelegten Vorschriften (Einrichtungen eines sog. feuersicheren

Kellers sowie die Vorschriften über Schutzzone) kann in dem Falle Abstand genommen werden, daß alle Behälter, Apparatenteile, Rohrleitungen und Armaturen explosions- und feuersicher hergestellt werden. Bei der Lagerung nach dem System der Firma Martini & Hünecke, Berlin, sind diese Bedingungen erfüllt.

Das Prinzip dieses Systems besteht darin, daß ein nicht oxydierendes Gas, also Kohlensäure oder Stickstoff, in den Lagerbehälter eingeführt wird, so daß sich ein explosives Benzindampfluftgemisch nicht bilden kann. Das Schutzgas dient gleichzeitig zum Transport des Benzins bis an die Zapfstelle. Der

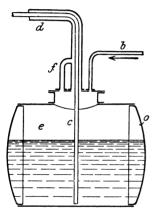


Abb. 6. Explosionssicherer Lagerbehälter, System Martini & Hünecke.

Lagerbehälter ist zum Schutze gegen äußere Verletzungen und Einwirkungen von Hitze in die Erde eingegraben. Die Rohrleitungen sowie sämtliche Ventile und Zapfstellen sind durch eine sinnreiche Ausnutzung des Schutzgases gegen Austreten der Flüssigkeit im Falle eines Bruches gesichert. Abb. 6 gibt eine schematische Darstellung des Systems Martini & Hünecke wieder.

In den Lagerbehälter o wird durch ein Rohr b das Schutzgas unter schwachem Druck eingeführt. Die Fortleitung der Flüssigkeit zu den Zapfstellen erfolgt durch Rohr c, welches von einem Mantelrohr d umgeben ist. d steht mit dem Gasdruckraum des Lagerbehälters o in Verbindung. Wenn nun das Innen-

rohr undicht wird, treten die Schutzgase aus dem Mantel an der Bruchstelle ein, weil ihr Druck größer ist als der Flüssigkeitsdruck, und zwar um soviel, als letzterer Steighöhe bereits überwunden hat. Bei Undichtigkeit oder Bruch des Mantelrohres aber entweicht der Gasdruck, die Flüssigkeit steht dann nicht mehr unter Druck und kann mithin an der Bruchstelle nicht ausfließen.

Sämtliche Zapfhähne und Ventile sind natürlich ebenfalls gegen Bruch durch entsprechende Ausbildung des Mantelrohres geschützt, so daß bei Verletzung einer beliebigen Stelle des Systems jeder Austritt von Flüssigkeit ausgeschlossen ist.

Außer den bereits oben erwähnten Momenten, die für die Feuergefährlichkeit von Benzin in Frage kommen, nämlich leichte Verdampfbarkeit (s. Dampfspannungstabelle S. 23) und niedriger

Entflammungspunkt kommt noch der geringe Explosionsbereich des Benzins zur Geltung. Dieser liegt nach Bestimmungen von Bunte<sup>1</sup>) zwischen 2,4 und 4,9 Volumprozenten. D. h. ein Benzindampfluftgemisch explodiert bei Annäherung einer Zündflamme nur dann, wenn darin 2,4-4,9 Volúmprozente Benzindampf vorhanden sind. Ist das Gemisch ärmer oder reicher an Benzindampf, so tritt keine Explosion ein. Da 1 l Benzin beim Verdampfen 250 l Benzindampf bildet, so genügt bereits das Verdampfen von ca.  $\frac{1}{10}$  Benzin pro 1 cbm Raum, um Explosionsgefahr herbeizuführen.

Luftgas. An dieser Stelle möge noch einer Verwendung des Benzins Erwähnung getan werden, bei der es nur indirekt als Brennstoff dient. Es ist dies die Bereitung von Luftgas, auch

Dampfspannungstabelle (mm Quecksilbersäule).

		-					
Pen	Pentan <sup>2</sup> )		Auto- mobilin 4)	Stellin <sup>4</sup> )	Moto- naphta 4)	Benzin S.	G. 0.719 <sup>5</sup> )
Temp.	mm	mm	mm	mm	mm	Temp.	mm
—30° C	37.95	6.95		-		_	
-20° C	68.85	14.10					
$-10^{\circ}$	114.3	25.90					
00	183.25	45.45	99.0	164	152	0 ° C	55
5°			115	190	170		
10°	281.8	75.00	133	220	191	10.40	78
$15^{0}$			154	255	214		
200	420.2	120.0	179	296	240	$23.1^{\circ}$	128
250	_	_	210	358	260		
30°	610.9	185.4	251	433	292		
350		l —	301	512	345	34°	178
40°	873	276.7	360	596	413	40.20	220
45°		_	422	685	496		
50°	1193	400.9	493	792	575		_
55°		_	561	_	660	$54.4^{\circ}$	343
60°	1605	566.2	648		768		
65°	_		739			$61.2^{0}$	424
70°	2119	787.0	846		_	}	
75°						70.20	522
80°	2735	1062			_		
850				_	_	82.60	<b>654</b>
$90^{\circ}$	3498	1407					
$95^{0}$					_	92.00	760
100°	4410	1836					

Journ, f. Gasbel. u. Wasserv. 1901 Nr. 45, S. 835.
 Nach Young (Landolt-Börnstein).

<sup>3)</sup> Nach Thomas und Young (Landolt-Börnstein).

<sup>4)</sup> Nach Heirmann.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) Nach Neumann: Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1909 Nr. 9.

Aerogengas, Pentärgas usw. genannt. Dieses Gas wird für einzelgelegene Landhäuser, kleine Ortschaften u. dgl. für Beleuchtung, als Kochgas und auch als Motorengas für kleinere Motoren bis zu 4 PS. verwendet.

Seine Herstellung geschieht in besonderen Apparaten durch Überleiten von Luft über benzingetränkte Dochte od. dgl. Die Luftgeschwindigkeit wählt man so, daß ca. 250 g leichtsiedendes Benzin (Solin genannt) in einem Kubikmeter fertigen Gases enthalten sind. Dieses Gas hat dann einen Heizwert von 2300—3000 WE/cbm. Sein spezifisches Gewicht beträgt auf Luft bezogen 1,2. Das Gas ist vollständig ungefährlich, weil das Mischungsverhältnis nicht innerhalb der Explosionsgrenzen liegt, sondern wesentlich reicher ist.

Bedeutende Mengen des zur Luftgasbereitung dienenden, leicht siedenden Benzins — spezifisches Gewicht 0.64—0.67, Siedegrenzen 40—57°C werden in neuerer Zeit in Amerika aus Naturgas durch Kondensation der darin enthaltenen Dämpfe gewonnen.

#### 3. Petroleum.

Ausbeute. Das Petroleum, auch Steinöl, Leuchtöl genannt, ist das zweite Destillat des Erdöls und umfaßt die zwischen 150—300° übergehenden Anteile. Der Menge nach bildet es durchschnittlich den Hauptbestandteil des Erdöls, obgleich seine Ausbeute bei den verschiedenen Rohölen bedeutend schwankt.

Erdölsorte	Benzin %	Leucht- öl %	Schmieröl %	Paraffin %	Bemerkungen
Pennsylvanisches.	12	70	10	1.2	
Kanadisches	5	42			
Russisches (Baku)	5	30	50		
Russisches (Grosny)	5	20	60		<del>-</del>
Galizisches	5 - 25	25-40	?	0-10	
Rumänisches	0-49	28 - 47	?	3.8 - 29.2?	
Deutsches (Elsaß)	4 - 5	30 - 32		2	
Deutsches (Wietze			15% Solaröl		
leicht)	3	20	40% Vaselinöl	1.5	15% Asphalt
Deutsches (Wietze			14% Solaröl		, , ,
schwer)	1	6	50%Vulkanöl		25% Asphalt
Turkestan	7	46	$^{'}$ $35$	2	
Neuseeland	15	42	26	2	
Texas	4	50	40		_

Tabelle 4.

Einen Anhaltspunkt über die Größe dieser Ausbeute gibt vorstehende von Kißling¹) zusammengestellte Tabelle 4, die allerdings auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen will.

Bedeutung der Siedeanalyse. Seine Hauptverwertung findet das Petroleum als Leuchtöl zum Brennen auf Lampen geeigneter Konstruktion; als solches ist es ein Welthandelsartikel von größter Bedeutung.

Demgegenüber ist seine Verwendung in Motoren und als Heizöl verschwindend, schon wegen seines durch die sorgfältige Raffination bedingten hohen Preises. Soll es für Motoren Verwendung finden, so ist darauf zu achten, daß es viel Herzfraktion hat, daß also eine möglichst große Menge zwischen 150 und 275° überdestilliert. Der Betrieb von Motoren mit Petroleum bereitet ja ohnehin schon einige Schwierigkeiten, weil der Vergaser stark angewärmt werden muß, um eine gute Verdampfung zu erzielen. Enthält das Petroleum nun viel über 275° siedende Bestandteile, so besteht die Gefahr, daß sich Rückstände bilden, die ein Verschmutzen der Maschine zur Folge haben. Die Dampfspannung eines normalen Petroleums beträgt nach Redwood²):

Temperatur	Wassersäule	Temperatur	Wassersäule	Temperatur	Wassersäule
° C	mm	° C	mm	° C	mm
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9	34.5 36 37.5 39 41 43 45 47 49 51 53	12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23	57 59 61.5 64 67 70 73 76 79 82.5 86 90	24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35	95 100 105 110 116 122 129 136 144 155 163 174

Die Destillationskurven einer Reihe von marktgängigen Petroleumsorten sind in nachstehender Tabelle 5 wiedergegeben.

Handelssorten. Der Handel bewertet das Petroleum nicht nach den Siedegrenzen, sondern nach der Farbe, die einen Rückschluß auf die Güte der Raffination zuläßt. Die Handelsbezeichnungen für Petroleum, von der geringsten Sorte angefangen, sind folgende: Good Merchantable, Standard White, Prime White,

<sup>1)</sup> Kißling: Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung 1908, S.46.

<sup>2)</sup> Handbook on Petroleum, London 1906, S. 116.

Tabelle 5.

Doroichnung	Siedeanalyse					Spez.	kt 開
Bezeichnung		200°	250°	270 °	300 o	Gew.	Flamm- punkt
Pennsylvanisches Petroleum der Pure Oil Company "Standard white"	23	43	66		92	0.799	26°
Pennsylvanisches Petroleum der Pure Oil Company "Water white"	16	54	87	_	98	0.791	430
$\begin{array}{ccc} Pennsylvanisches Petroleum \ der \\ Deutsch-Amerikanischen \ Petroleum-Gesellschaft \end{array}$	13.2	31.7	49.1	61.6	77.5	0.792	25.5
Deutsch.Petroleum d.Hannoverschen Erdölraffinerie, Linden	5.2	58.4	90.7	94.7	97.1	0.8145	33°
Russisches Petroleum der Deutschen Petroleum-Verkaufsgesellschaft "Meteor"	8.4	42.4	73.2	86.2	95.8	0.807	30°
Desgleichen "Nobel"	5.6	42.8	79	91	98	0.821	34°
Petroleum d. Baltik Petroleum- Import-Gesellschaft, Hamburg	6.6	37.6	75.6	89.1	97	0.824	320
Galizisch. Petroleum d. Deutsch- Österreichischen Petroleum- Ges. m. b. H., Hamburg, Marke "Prime white"	11.8	40.1	67.5	81.2	91.7	0.809	25°
Motorenpetroleum der Licht- und Kraft-Petroleum-Ges. m. b. H., Limanowa	18	47.8	72.2	84	93.8	0.8045	26°
do.	13	22.6	34.4	62	89.8	0.824	24.5
Rumänisches Petroleum	12.7	60.5	88.3	·	97	0.806	30°

Superfine White, Water White. Die Farbe des Petroleums wird an der Börse durch Kolorimeter, welche einen Vergleich der Farbe des vorliegenden Musters mit der Färbung einer Normalglasplatte gestatten, festgestellt.

Entflammungspunkt. Einen weiteren Anhaltspunkt über die Qualität des Petroleums gibt der Flammpunkt. Je sorgfältiger der Destillations- und Raffinationsprozeß durchgeführt worden ist, desto höher liegt der Flammpunkt. Seine untere Grenze ist in Deutschland und in den meisten anderen Kulturstaaten gesetzlich geregelt. In Deutschland darf kein Petroleum in den Handel gebracht werden, dessen Entflammungspunkt, im Abelschen Apparat bestimmt, unter 21°C liegt. Der Ursprung dieses Gesetzes stammt aus der Zeit, wo Benzin ein fast wertloses Abfall-

produkt war und die Fabrikanten naturgemäß da Bestreben hatten, möglichst viel Benzin unter das Petroleum zu mischen. Heutzutage liegen die Verhältnisse umgekehrt. Trotzdem besteht das Gesetz noch zu Recht.

Konstanten. Als mittlere Elementaranalyse eines Leuchtpetroleums kann man annehmen

> 85.28 % Kohlenstoff 14.12 % Wasserstoff 0.60 % Sauerstoff + Stickstoff.

Hiernach läßt sich der theoretische Luftbedarf zu rund 11.3 cbm berechnen. Der untere Heizwert beträgt im Mittel  $10\,300$  WE/kg. Asche und Schwefelgehalt sind gering und können mit  $0.0002\,\%$  bzw.  $0.02\,\%$  angenommen werden.

#### 4. Gasöl.

Das Gasöl ist das an dritter Stelle, zwischen  $250^{\circ}$  und  $360^{\circ}$  übergehende Destillationsprodukt des Erdöls; es steht also zwischen Petroleum und den Schmierölen. Der Menge nach macht es ca. 10% des Rohöls aus, also für 1915 ca. 5,7 Millionen Tonnen. Dieser Prozentsatz ist natürlich nur ein Mittelwert, da bei den Rohölen verschiedener Herkunft auch die Ausbeute an Gasöl beträchtlich schwankt. So beträgt z. B. die Gasölausbeute aus deutschem Rohöl nur ca. 5%. Es stehen also an inländischem Gasöl nur ca. 7000 t zur Verfügung. Der größte Teil des Bedarfs mußte also aus dem Auslande gedeckt werden.

Es wurden nach Deutschland an Gasöl eingeführt:

	1908	1909	1910	1911	1912	
insgesamt	295972	$301\ 650$	303687	465300	$673\ 093$	$\mathrm{d}\mathbf{z}$
aus Amerika			12281	$127\ 321$	$119\ 220$	,,
aus Österreich		~~~	290438	336185	550490	

Diese Zahlen umfassen nur die Einfuhr von solchem Gasöl, das zum Motorenbetrieb oder zur Karburierung von Wassergas verwendet wird und ein spez. Gewicht von 0.830—0.880 hat. Die zur Herstellung von Ölgas erforderlichen Mengen sind also nicht darin enthalten.

Das Gasöl ist bedeutend dickflüssiger als Petroleum (Viskosität bei 20° ca. 1.5—3 Englergrade) und von brauner Farbe, die ins Bläuliche oder Grünliche fluoresziert. Es wird daher auch Blauöl oder Grünöl genannt. Den Namen "Gasöl" verdankt es seiner Eigenschaft, sich bei Temperaturen zwischen 700 und 800°

in gasförmige Produkte zu zersetzen. Diese Eigenschaft kommt vornehmlich den im Gasöl enthaltenen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zu, während die ungesättigten und zyklischen Kohlenwasserstoffe weniger Gas ergeben. Das Gasöl bildet daher das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung von Ölgas (Fettgas, siehe auch S. 51), das vor dem Kriege in großem Umfange zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen hergestellt wurde. Aber auch für die Ölmotorenindustrie ist es wegen seiner Fähigkeit, bei nicht zu hoher Temperatur Gas zu bilden, ein wertvolles Treibmittel. Besonders in der Entwicklungszeit des Dieselmotors, als man noch nicht schwervergasbare Treibmittel, wie Steinkohlenteeröl usw., verarbeiten konnte, spielte das Gasöl eine besondere Rolle, da es neben dem Paraffinöl der Braunkohlenteerindustrie der einzige stets einwandfrei arbeitende Brennstoff war.

Zollerleichterung. In Anbetracht der Wichtigkeit des Gasöls für die Dieselmotorenindustrie wurde der Zollsatz von 7.20 M. pro 100 kg auf 3.60 M. herabgesetzt, und zwar für solches Öl, das als Treiböl für Motoren sowie zur Karburierung von Wassergas gebraucht wird, während für alle anderen Verwertungszwecke, z. B. zur Fettgasbereitung, der volle Zoll von 7.20 M. pro 100 kg netto zu entrichten ist.

Um die Vergünstigung der Zollermäßigung zu erlangen, ist beim nächstgelegenen Zollamt die Erteilung eines Zollerlaubnis-

Siedeanalyse Flamm-Spez. bis bis bis bis Bezeichnung Gewicht punkt 150° C 200° C 250° C 300° C 0/0 0/0 Gasöl aus Pechelbronn 0.853  $67^{\,0}$ 11 32 73 Galizisches Treiböl der Deutsch-Amerikan. Petroleum-Gesell-0.861  $53^{\,0}$ 10 70 Gasöl Dzieditz der Deutschen Vacuum-Öl-Companie . . . . . 0.863 109° 16 76 Gasöl aus schwerem Wietzer 950 0.849 11 73.5 Gasöl aus leichtem Wietzer 0.882 1.7 7.0 16.0 22.1Rohöl . . . . . . . . . . . . . . . .  $75^{\,0}$ Rumänisches Gasöl A . . . . 0.879 37.2 80.0 66.50 Rumänisches Gasöl B . . . 0.886 1.1

Tabelle 6.

scheines für die Einführung von ausländischem Gasöl zu beantragen. Nach Prüfung der Verhältnisse erteilt die Zollbehörde ohne weiteres den Erlaubnisschein. Das eingeführte Öl wird unter zollamtlichen Mitverschluß gehalten und unterliegt dauernder Überwachung bezüglich seiner Verwendung. (Bestimmungen siehe Anhang.)

Konstanten. Über Destillationsgrenzen, Flammpunkt und spezifisches Gewicht von Gasöl verschiedener Herkunft gibt die vorstehende Tabelle 6 Aufschluß.

Die elementare Zusammensetzung und der Heizwert von Gasöl verschiedener Herkunft unterliegt nur geringen Schwankungen:

	unterer	Elementaranalyse				
Bezeichnung	Heizwert	C %	H 0/0	0+N	S %	
Galizisches Gasöl	9834	87.00	12.98	0.13	0.42	
Pechelbronner Gasöl	10186	85.96	12.97	0.14	0.56	
Rumänisches Gasöl	9896	85.03	12.22			
Wietzer Gasöl	9994	86.64	12.88	0.02	0.26	
Texas Gasöl	9890	86.40	12.20			

Als mittlere Elementaranalyse kann man hieraus aufstellen:

$$C = 86.20$$
:  $H = 12.65$ 

Luftbedarf: ca. 11 cbm pro 1 kg Gasöl.

#### 5. Rückstände.

Masut. Die nach Abtreiben des Gasöls verbleibenden Rückstände werden entweder weiter verarbeitet oder als Heiz- oder Treiböl verwendet. Welches Verfahren gewählt wird, richtet sich sowohl nach den Eigenschaften des Rohöls als auch nach der jeweiligen Marktlage. Trotzdem die Rückstände noch wertvolle Materialien enthalten, wie Schmieröl, Paraffin u. dgl., kann es unlohnend sein, diese herauszuarbeiten. So wird z. B. in Rußland zur Zeit nur eine geringe Menge des zur Destillation gelangenden Rohöls auf Schmieröl verarbeitet. Der weitaus größte Teil wird nur von dem Leuchtöl befreit und der Rest als Masut (Astatki, Ostatki) in den Handel gebracht. Dabei beträgt der Anteil an Masut ca. 50% des Rohöls. Ähnlich liegen die Verhältnisse in Rumänien und Galizien. Der Rückstand des rumänischen Rohöls heißt "Pacura", derjenige des galizischen "Masut" wie in Rußland.

In den Englisch sprechenden Ländern versteht man unter dem Ausdruck "liquid fuel" Erdölrückstände.

Für Deutschland haben diese Brennstoffe kein Interesse, da auf ihnen wegen ihres hohen spez. Gewichtes der ganze Zoll von 7.20 M. pro 100 kg netto ruht.

Die chemischen und physikalischen Konstanten verschiedener Erdölrückstände sind in nachstehender Tabelle 7 wiedergegeben:

	Spez.	Flamm-	Visko-	Elementaranalyse					
Bezeichnung	Gewicht 15° C	punkt C	sität • Engler	C %	H %	0+N+S			
Russischer Masut . Galizischer Masut	0.890/950	über 70°	6—10	87.1	11.7	1.2			
Boryslaw Galizischer Masut	0.925	" 109°	-	85.23	13.24	1.5			
Harklowa Rumänische Pacura	0.910/930 0.90/98	" 141° " 140°	-	86.56	12.54	0.9			

Tabelle 7.

Hieraus läßt sich eine mittlere Analyse zu 86.30% C, 12.50% H und 1.2% O berechnen. Theoretischer Luftbedarf ca. 10.5 cbm. Der Heizwert beträgt im Mittel 10000 WE.

Naphtetine. Eine besondere Art von Petroleumrückstand, die nur für Italien und speziell für die italienische Marine in Frage kommt, ist die sogenannte Naphtetine, die als flüssiger Brennstoff öfters in der Literatur erwähnt wird. Dieser Rückstand stammt wohl meistens aus Rumänien und entspricht betreffs Feuersicherheit hohen Anforderungen. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Siedeanalyse:  $\begin{cases} \text{Beginn } 258^{\,0} \\ \text{bis } 300^{\,0} \text{ gehen } 20.0\% \text{ ""uber.} \end{cases}$ 

# Die Steinkohlenteere und ihre Verarbeitungsprodukte.

# I. Die Teere der Leuchtgasfabrikation.

# 1. Allgemeines.

Der normale Steinkohlenteer¹) entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohle bei hohen Temperaturen als Nebenprodukt. Die Ausbeute beträgt bei der Leuchtgasbereitung im Mittel 5%, bei der Koksfabrikation 2-6%.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Teers sind je nach Herkunft der Kohle und Art der Destillation verschieden.

An Kohlenarten kommen fast ausschließlich sogenannte Fettkohlen mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 20-40%zur Destillation.

Die Art der Destillation ist bei den beiden Industrien, die sich mit der trockenen Destillation von Steinkohle beschäftigen, der Leuchtgasindustrie und dem Kokereibetriebe, verschieden. Diese Verschiedenheit ist bedingt durch den Endzweck der beiden Fabrikationszweige, indem die Leuchtgasindustrie möglichst viel Gas aus der Kohle erzeugen will, während die Kokereien auf einen guten und festen Koks, der eine für den Hüttenprozeß genügende Tragfähigkeit besitzt, ihre Hauptaufmerksamkeit richten. Vor Ausbruch des Krieges wurden ca. 25% der Gesamt-Steinkohlenproduktion verkokt, und zwar 20% auf Hüttenkoks und 5% auf Leuchtgas. Während des Krieges ist die Koksproduktion in allen Ländern gewaltig gesteigert worden zwecks Gewinnung der für die Munitionserzeugung unentbehrlichen Nebenprodukte. Für Deutschland kam auch noch eine vermehrte Gewinnung von Heizöl (Teeröl) für die Flotte in Frage.

Was die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Steinkohlenteerarten anbetrifft, so läßt sich daraus allgemein folgendes ableiten:

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Die Bezeichnung "normal" dient zur Unterscheidung von den entsprechenden Tieftemperaturteeren.

Teere aus Horizontalretorten ergeben bei der Destillation die geringste Ölausbeute und den höchsten Pechgehalt. Auch der Gehalt an freiem Kohlenstoff erreicht den Höchstwert.

Vertikalofenteere, einschließlich derjenigen aus Schrägretorten, liefern beim Destillieren viel Leichtöle und wenig Pech. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff ist gering.

Wassergasteere dagegen liefern viel Schweröle und wenig Pech. Die Gehalte an freiem Kohlenstoff erreichen auch hier Höchstwerte.

Bei den Koksofenteeren erhält man durchschnittlich geringe Ölausbeuten, viel Schweröle und Pech. Auch der Gehalt an freiem Kohlenstoff ist hoch.

#### 2. Horizontalofenteer.

Gewinnung. Die Leuchtgasanstalten destillieren die Kohle vorzugsweise in sogenannten Retorten, das sind wagerecht oder schräg liegende Röhren von elliptischem Querschnitt aus feuerfestem Ton, die ein Fassungsvermögen von 140—300 kg Kohle haben.

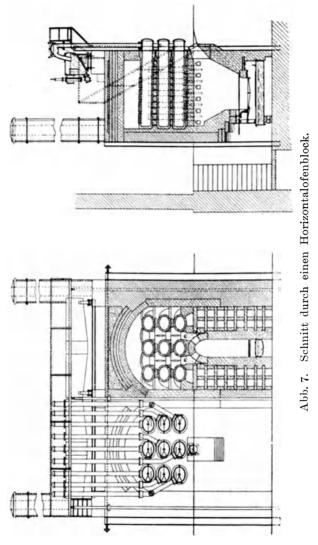
Diese Retorten liegen bis zu 9 Stück zusammen in einem Ofenblock, der durch Gas beheizt wird (Abb. 7). Die Retorten werden also allseitig von den Gasflammen umspült und erhalten dadurch eine Endtemperatur von 1000—1300°. Das zur Heizung der Retorten dienende Generatorgas wird aus einem Teile des anfallenden Koks erzeugt.

Durch die hohe Erhitzung erleidet die Steinkohle eine Zersetzung; die flüchtigen Bestandteile werden ausgetrieben, Koks bleibt zurück. Die flüchtigen Bestandteile bestehen aus gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen sowie aus Sauerstoff-Stickstoff und Schwefelverbindungen. Uns interessieren hier nur die flüssigen und festen organischen Verbindungen, welche man mit dem Namen Teer zusammenfaßt.

Aus der Retorte entweichen die Gase und Dämpfe mit ca. 300° durch eine Steigleitung in die Teervorlage, ein trogförmiges, allseitig geschlossenes Gefäß. Hier schlagen sich bereits die leicht verdichtbaren Teile der Teerdämpfe nieder und fließen mitsamt dem ebenfalls kondensierten Gaswasser in die Sammelgrube ab.

Der Rest der Teerdämpfe entweicht mit dem Gas durch die Rohgasleitung und tritt dann mit einer Temperatur von 60 bis 70° in die eigentliche Kühlanlage über.

Die Kühlanlage bezweckt hauptsächlich, die noch im Gase schwebenden Teerdämpfe zur Abscheidung zu bringen, und muß zu diesem Zwecke recht groß bemessen sein, da die Teerdämpfe



nur bei langsamer, stetiger Abkühlung sich zu Tröpfehen zusammenballen. Bei schneller Abkühlung bilden sich Nebel, die einer weiteren Verdichtung großen Widerstand entgegensetzen.

Man wählt daher die Kühlung durch Luft und bevorzugt der Raumersparnis halber sogenannte Luftringkühler, bei denen die Luft von zwei Seiten ihre kühlende Wirkung ausüben kann (Abb. 8).

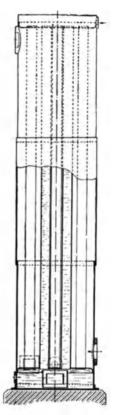
In diesen wird die Temperatur des Gases unter reichlicher Abscheidung von Teer und Wasser auf ca. 300 erniedrigt. Die Kondensate

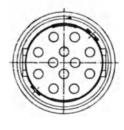
> fließen der Sammelgrube zu.

Weitere Abscheidungen von Teer finden in den Wasserkühlern (Abb. 9) und im Gassauger statt. Der letztere hat die Aufgabe, das Gas aus den Retorten abzusaugen und durch die Reinigungsapparate hindurchzudrücken.

Die Schlußreinigung des Gases von Teergehalt erfolgt im "Pelouze"-Teerscheider (Abb. 10), in welchem die im Gasstrom schwimmenden Teernebel durch Stoßverdichtung zum Platzen gebracht werden. diesem Apparat muß das Gas unter mehrfacher

Richtungsänderung Blechpaare passieren, in denen schmale Schlitze und feine Löcher versetzt gegeneinander angeordnet sind. Durch den Anprall werden die Teerbläschen zerstört. Der Teer läuft an den Blechen ab und wird durch einen Überlauf der Sammelgrube zu-





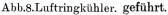
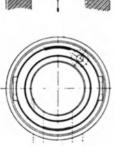
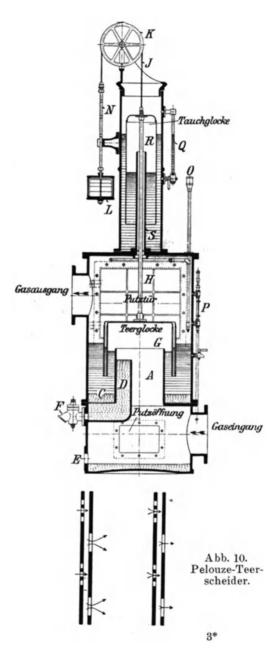


Abb. 9. Wasserkühler.



Der so aus den verschiedenen Kondensationsapparaten des Gaswerkes gewonnene Teer ist eine tiefschwarze, schmierigölige Flüssigkeit von kräftigem Geruch nach Karbolsäure und Ammoniak. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1.1—1.2.

Zusammensetzung. Seiner Zusammensetzung nach besteht er aus einem Gemisch verschiedensten der Kohlenwasserstoffe. in welchem sich freier Kohlenstoff in der Schwebe befindet. Der freie Kohlenstoff ist der charakteristische Bestandteil aller Steinkohlenteere und beeinflußt deren Verwendung als flüssigen Brennstoff und insbesondere als Treiböl für Dieselmotoren in einschneidender Weise, zumal mit steigendem Gehalt an freiem Kohlenstoff auch der Gehalt an Pech zu wachsen pflegt. Man kann sagen, daß ein Teer um so besser als Heiz- oder Treiböl zu verwenden ist, weniger freien Kohlenstoff er enthält.



Im Gasteer ist der Kohlenstoffgehalt von allen Teersorten am höchsten und kann bis zu 33% betragen. Vergleichsweise beträgt der Gehalt an freiem Kohlenstoff bei anderen Teersorten:

Koksofenteer meist unter 7%, Vertikalofenteer 2—4%.

Durch den Krieg hat allerdings die Frage, welche Sorte von Teer besser als Heiz- und Treiböl verwendbar ist, sehr an Bedeutung verloren. Es war während des Krieges gesetzlich verboten, Teer zu verbrennen, der gesamte Teeranfall mußte vielmehr den Destillationen zugeführt werden, um die darin enthaltenen, zur Munitionsfabrikation unentbehrlichen Stoffe zu gewinnen. Aber auch nach dem Kriege wird man aus volkswirtschaftlichen Gründen darauf bedacht sein müssen, ein Produkt, das so wertvolle Bestandteile enthält, der Verbrennung zu entziehen.

Die Entstehung des freien Kohlenstoffs ist auf den Zerfall von Kohlenwasserstoffen, besonders von leichtflüchtigen, zurückzuführen. Durch Berührung dieser Kohlenwasserstoffe mit den heißen Retortenwandungen spaltet sich Wasserstoff ab; der Kohlenstoff bleibt in der Form von feinverteiltem Ruß zurück und scheidet sich mit den öligen Teerbestandteilen in den Vorlagen und Kühlern ab. Je niedriger daher die Destillationstemperatur ist, desto geringer ist die Möglichkeit zur Zersetzung der leichten Kohlenwasserstoffe.

Von den festen Kohlenwasserstoffen des Teers ist noch das Naphtalin, ein leicht sublimierbarer, in reinem Zustande schneeweißer kristallinischer Körper von der chemischen Formel  $C_{10}H_8$ , besonders erwähnenswert. Auch das Naphtalin tritt in um so größerer Menge im Teer auf, je größer die Überhitzung der Destillationsgase in der Retorte war. Durchschnittlich beträgt sein Gehalt im Horizontalofenteer 6%. Da es in den flüssigen Kohlenwasserstoffen des Teers vollständig gelöst ist, so verursacht es im Gegensatz zum Kohlenstoff keinerlei Schwierigkeiten bei der Verbrennung.

Die übrigen Bestandteile des Steinkohlenteers sind bis auf einige, nur in geringer Menge vorkommende Körper flüssiger Natur.

Die Gesamtzahl der im Steinkohlenteer vorhandenen Kohlenwasserstoffe beträgt ca. 75. Der durchschnittliche Anteil der wichtigsten derselben im deutschen Gasteer ist nach Kraemer<sup>1</sup>):

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1891, S. 225.

Destillationsprobe. Diese Einzelbestandteile können aus dem Steinkohlenteer durch Destillation und nachherige Raffination isoliert werden, wodurch man einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung des vorliegenden Teeres erhält. Es genügt aber auch schon durch fraktionierte Destillation, den Gehalt des Teeres an einzelnen Gruppen von Kohlenwasserstoffen festzustellen. Zweckmäßig bestimmt man die Anteile, die bis 170°, 230°, 270°, 320° überdestillieren und erhält so:

Leichtöle				$_{ m bis}$	170°
Mittelöle					170-2300
Schweröle .					230-2700
Anthrazenöle					
Pech					

Nach dieser Methode verarbeitete Teere aus den Gasanstalten verschiedener Gegenden Deutschlands ergaben folgende Zusammensetzung:

$\mathbf{T}$	a	b	e l	1	e	81	١.
_	æ	$\sim$	0,		•	•	,.

	Leichtöl	Mittelöl	Schweröl	Anthrazenöl	Pech	Wasser
Teer 1	2.1	12.0	9.2	18.0	55.1	3.0
Teer 2	2.5	12.9	11.2	15.2	52.2	4.9
Teer 3	3.3	9.4	7.0	17.0	59.9	3.1
Teer 4	3.8	10.8	8.6	12.1	59.4	4.1
Teer 5	3.10	7.68	10.15	11.54	62.00	3.5
Teer 6	5.58	13.51	8.70	21.12	47.81	2.79
Teer 7	15.37	17.33	2.63	13.12	42.41	8.97
Teer 8	6.36	10.77	4.89	13.62	58.51	5.87
Teer 9	2.50	13.87	7.37	16.13	57.91	1.87
Teer 10	6.72	7.73	3.64	5.10	63.73	11.21
Teer 11	2.04	9.89	6.43	20.45	60.12	0.89
Teer 12	2.10	2.31	4.45	7.77	76.09	4.62
Teer 13	1.20	4.47	1.87	3.82	82.56	5.29
Teer 14	5.51	10.22	4.16	5.51	68.49	5.01
Teer 15	1.99	5.18	3.52	3.06	73.95	11.13

<sup>1)</sup> Mallmann: Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1905, S. 826.

Als Grenzwerte von 9 Horizontalofenteeren fanden Constam und Schläpfer $^{1}$ ):

Leichtöl						1.06.6%
Mittelöl						10.2 - 14.0 %
Schweröl						8.5-13.0%
Anthrazen	öl					9.9— $21.9%$
Pech .						51.7 - 66.5 %

Die Angaben beziehen sich auf wasser- und aschefreie Teere. Ihrem chemischen Charakter nach gehören die Kohlenwasserstoffe des normalen Steinkohlenteers vorwiegend der sogenannten Benzolreihe an. In diesen Verbindungen sind die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff ringförmig zueinander gelagert, während die Elemente der Kohlenwasserstoffe der sogenannten Paraffinreihe, aus deren Gliedern das Erdöl besteht, kettenförmig aneinandergereiht sind:

$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{HC} \\ \text{HC} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} = \text{Benzol (ringf\"{o}rmig)} \end{array}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$
  $C_6H_{14}=Hexan$  (kettenförmig).

Die festere ringförmige Bindung der aromatischen Teerkohlenwasserstoffe setzt der Aufspaltung bei der Verbrennung größeren Widerstand entgegen als die losere kettenförmige, worauf zuerst Rieppel<sup>2</sup>) hingewiesen hat. Diese Eigenschaft hat die Verwertung der Teerkohlenwasserstoffe in Dieselmotoren sehr erschwert, da zur Verbrennung derselben mehr Zeit oder höhere Temperatur aufgewendet werden muß, als beim Dieselmotorenprozeß zur Verfügung steht. Man hilft sich in der Regel dadurch, daß man zur Einleitung der Verbrennung eine geringe Menge eines Öles der Paraffinreihe vorher einspritzt. Neuerdings ist es auch, hauptsächlich durch eine außerordentlich feine Zerstäubung des Brennstoffs, gelungen, Dieselmotoren, nachdem sie sich im Beharrungszustande befinden und ausreichend warm geworden sind, ausschließlich mit Teerkohlenwasserstoffen (Teeröl) zu betreiben. Die Hilfseinspritzung von Paraffinöl ist dann nur zur Inbetriebsetzung des Motors erforderlich.

Die größere Widerstandskraft gegenüber pyrogenen Einflüssen ist nur den ringförmigen ungesättigten aromatischen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1913 Nr. 38ff.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Ver. dtsch. Ing. 1907, S. 613 ff.

Verbindungen eigen, denn die Naphtene mit gesättigten Ringen sind, wie bereits S. 1 erwähnt, in bezug auf ihr Verhalten bei der Verbrennung in der Maschine den offenkettigen Paraffinen überlegen.

Gekennzeichnet ist die mehr oder weniger leichte Zersetzlichkeit der Kohlenwasserstoffe durch ihr Selbstentzündungsvermögen. Die Selbstentzündungstemperatur läßt sich leicht ermitteln, indem man die Temperatur mißt, bei welcher sich der betreffende Brennstoff in Gegenwart von Luft selbst entzündet.

Nachfolgend sind die Selbstentzündungstemperaturen einer Reihe von Körpern zusammengestellt:¹)

Paraffir	n (	fes	t)							3100
										$350^{\circ}$
Paraffir	ıöl									3700
Rumän	isc	he	R	ücl	<b>x</b> st	än	de			$380^{\circ}$
Petrole	um	l								$380^{\circ}$
Aldehy	$\mathbf{d}$									$380^{0}$
Äther										$400^{\circ}$
Benzin										$415^{0}$
Steinko	hle	nt	eer	· (8	aro	m	at.)			$500^{0}$
Hylol										$500^{0}$
Alkohol	l									$510^{\circ}$
Benzol										$520^{0}$
Aceton										
Teeröl										$580^{\circ}$

Diese Tabelle zeigt deutlich die Überlegenheit der Erdöl- und Braunkohlenteer-Kohlenwasserstoffe gegenüber dem aromatischen Steinkohlenteer und dessen Destillationsprodukten. Hierauf beruht auch die Verwendung der Destillate des Erdöles und Braunkohlenteeres als Zündöle.

Chemische und physikalische Konstanten. Auch die elementare Zusammensetzung des Teers steht mit seiner relativen Schwerverbrennlichkeit im engsten Zusammenhang. Sie unterscheidet sich nämlich von derjenigen des Erdöls durch bedeutend geringeren Gehalt an Wasserstoff. Dieser Unterschied ist typisch für Steinkohlenteer und seine Destillationsprodukte und kann dazu dienen, einen größeren Zusatz von Steinkohlenteerprodukten zu Erdöl nachzuweisen.

Als mittlere Zusammensetzung von normalem Steinkohlenteer kann man an Hand der Tabelle 9 auf der nächsten Seite

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, S. 273.

$$C = 92.4$$
,  $H = 4.5$ ,  $O + N = 2.5$ ,  $S + 0.35\%$ 

annehmen und daraus den theoretischen Luftbedarf mit 9,3 cbm pro 1 kg Teer berechnen. Der untere Heizwert von Gasteer beträgt 8150—8350 WE/kg.

 ${\bf Tabelle~9}.$  Elementaranalysen von Gasteeren verschiedener Herkunft

Bezeichnung	U %	H %	0+N	S o <sub>lo</sub>
Horizontalofenteer aus Saar- kohle ')	92.48	4.44	2.83	0.25
kohle 1)	92.48	4.29	3.06	0.17
Horizontalofenteer aus schles.  Kohle <sup>1</sup> )	92.37	4.59	2.79	0.25
Horizontalofenteer aus engl. Kohle <sup>1</sup> )	92.80	4.21	1.57	0.42
aus 9 Proben <sup>2</sup> )	90.4 - 92.9	4.7-5.5	1.7—3.2	0.5-1.0

Von größter Wichtigkeit für die Verwendung des Teers als Brennstoff ist seine Zähflüssigkeit bzw. die Veränderung derselben bei steigender Temperatur. Allner³), welcher anläßlich umfassender Versuche an einer Körtingschen Teerfeuerung dieser Frage besondere Aufmerksamkeit zugewendet hat, gibt die Viskositäten verschiedener Horizontalofenteere wie folgt an:

Tabelle 10.

Родо	chnung	Viskosität (Englergrade) bei									
Беге.	chnung	20 ° C	50° C	70 ° C	75 ° C	80 ° C	100 ° C				
Horizontalofen	teer aus engl.Kohle	114.4	16	7.2		_					
do.	ďo.	550.0	51	23.0	_	18.9	_				
do.	do.		_	<u> </u>		_	132				
do.	aus Saarkohle		138	_	24.6	_	8.3				
do.	aus Ruhrkohle			i —	43.1	-					
do.	aus schlesischer Kohle	_	_		19.4	_	_				
				60 ° C							
do.	do.	37.67	4.37	3.29	_		_				

<sup>1)</sup> Nach Allner: Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1911, S. 1027.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nach Constam u. Schläpfer, Zeitschr. Ver. dtsch. Ing. 1913, Nr. 38ff.

<sup>3)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1911, S. 1027, und 1909, S. 490.

Der große Unterschied der einzelnen Teersorten in bezug auf Zähflüssigkeit geht aus dieser Aufstellung deutlich hervor, so daß es ratsam erscheint, wenn die Verfeuerung einer bestimmten Teersorte beabsichtigt ist, vorher durch Feststellung der Viskositätskurve die beste Vorwärmung für den betreffenden Teer zu ermitteln. Nach den bei obenerwähnten Versuchen gemachten Erfahrungen hatte die auf ca. 3 Englergrade getriebene Vorwärmung den besten Erfolg. Zu wesentlich günstigeren Resultaten betreffend die Viskosität von Horizontalofenteer gelangen Constam und Schläpfer (l. c.). Die von ihnen geprüften Horizontalofenteere haben bereits bei 75°C eine Viskosität von 6 Englergraden und darunter.

Ohne entsprechende Vorwärmung macht Horizontalofenteer sowohl beim Durchfließen der Rohrleitungen als auch beim Zerstäuben in der Düse große Schwierigkeiten. Bei zu niedriger Erwärmung stockt der Teer leicht in der Rohrleitung und wird beim Zerstäuben nicht fein genug zerrissen, so daß eine rauchfreie Verbrennung nicht zu erzielen ist. Bei zu hoher Vorwärmung tritt wegen des Gehalts an leichtsiedenden Körpern bereits teilweise Verdampfung in der Rohrleitung ein, die zu unruhigem Brennen der Flamme mit explosionsartigen Erscheinungen führt.

Dieser Fall kann auch eintreten, wenn der Teer einen hohen Wassergehalt hat. Wie oben erwähnt, wird der Teer zugleich mit dem Ammoniakwasser kondensiert und mit diesem zusammen in eine Sammelgrube abgeleitet. Dort trennen sich beide Flüssigkeiten infolge ihres verschiedenen spezifischen Gewichts, aber diese Trennung ist keineswegs eine vollkommene. Der Teer hält noch beträchtliche Wassermengen infolge seiner Zähflüssigkeit fest, die nur durch längeres Absitzenlassen besonders in der Wärme oder durch Zentrifugieren des vorgewärmten Teers größtenteils beseitigt werden können. Je höher der Gehalt an freiem Kohlenstoff, desto schwieriger ist die Entfernung des Wassers 1). 10 von Allner untersuchten Teeren schwankte der Wassergehalt zwischen 2.6 und 11%. Man kann bei normalem Gasteer einen durchschnittlichen Gehalt von 5% Wasser annehmen, welcher Gehalt in der Regel auch den Lieferungsverträgen zugrunde gelegt wird. In Ausnahmefällen wurde ein Wassergehalt bis zu 33 % beobachtet 2).

Der Gehalt an Ammoniakwasser ist es auch, der dem Rohteer seine alkalische Reaktion erteilt.

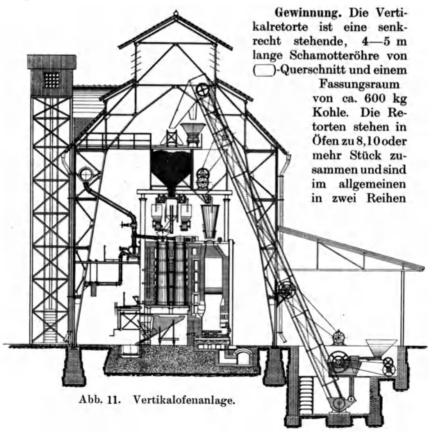
Muspratt: Enzyklop. Handb. d. techn. Chemie, 4. Aufl., 8. Bd., S.10.
 Möllers: Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1910, S. 131.

Der Entflammungspunkt des Horizontalofenteers liegt in der Regel zwischen 65 und 100° C.

Die Ausbeute an Gasteer beträgt 3.5—6 % der entgasten Kohle und wurde für 1911 auf 375 000 tons für Deutschland geschätzt.

### 3. Vertikalofenteer.

Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den vorher erwähnten Retortenformen stellt die von Dr. Bueb im Verein mit der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft erfundene Vertikalretorte dar. Dieser Fortschritt erstreckt sich sowohl auf die Technik der Leuchtgaserzeugung als auch auf die Qualität des als Nebenprodukt fallenden Teers.



nebeneinander angeordnet. Die Beheizung der Retorten wird durch seitlich angebaute Generatoren bewirkt. Beschicken erfolgt von oben, Abzug des ausgegarten Koks nach unten (siehe Abb. 11).

In bezug auf die Qualität des erzeugten Teers hat die senkrechte Bauart vor der horizontalen folgende Vorzüge:

Die aus der Kohle entweichenden Destillationsgase erleiden keine Überhitzung durch die heiße Retortenwandung, weil sie bei der Vertikalretorte in der Mitte im kühlen Kohlenkern hochsteigen, während sie bei der Horizontalretorte in dem von Kohle frei gelassenen oberen Teil der Retorte mit der glühenden Retortenwand in Berührung kommen. Die Folge davon ist, daß die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in der Vertikalretorte auf ein Minimum beschränkt ist, so daß freier Kohlenstoff und Naphtalin nur in geringen Mengen gebildet werden. Natürlich steigt der Gehalt an wertvollen Ölen entsprechend.

Vorzüge der senkrechten Retorte in gastechnischer Hinsicht sind Verringerung der Handarbeit, lange Garungsdauer und Raumersparnis.

Die Zusammensetzung des Vertikalofenteers nach der fraktionierten Destillation ergibt sich aus folgender Tabelle 11:

Ведеіс	Bezeichnung			Schwer- öl %	Anthra- zenöl %	Pech 6/0	Wasser
Vertikalofent do. do. do. do. do. do.	eer Nr. 1 Nr. 2 Nr. 3 Nr. 4 Nr. 5 Nr. 6 Nr. 7	3.4 2.6 3.3 5.85 3.85 3.0 4.0	13.9 13.9 18.9 12.32 12.4 15.1 20.8	15.8 12.9 16.0 11.95 14.5 17.5 12.1	29.6 32.4 28.2 15.96 25.2 24.6 24.0	35.7 37.1 32.1 49.75 42.4 37.9 35.3	1.6 1.1 1.5 2.17 1.65 1.9 3.8
do. do. do.	Nr. 8 Nr. 9 Nr. 10	3.1 1.7 3.52	20.6 $13.8$ $14.52$	13.1 11.42 8.45	27.5 — —	33.2	2.5 2.0 2.5
do. do.	Nr. 11 · · · Nr. 12 · · ·	$2.45 \\ 4.6$	$19.4 \\ 19.25$	12.29 $13.23$	_		$\begin{array}{ c c }\hline 1.75\\ 0.9\end{array}$

Tabelle 11.

Bemerkenswert ist der höhere Gehalt an Ölen und der geringere Pechgehalt. Auch Wasser ist nur in geringen Mengen vorhanden, entsprechend dem niedrigen Kohlenstoffgehalt, der 2-4% beträgt. Der Wassergehalt überschreitet im allgemeinen 4% nicht.

Wie bereits oben erwähnt, ist auch der Naphtalingehalt des Vertikalofenteers geringer, weil die Überhitzung der Dämpfe an der Retortenwandung wegfällt. Von Allner¹) wurde der Naphtalingehalt von Vertikalofenteer englischer Kohle nach der von Spilker (siehe Anhang) angegebenen Methode zu  $0.68\,\%$  bestimmt.

Entsprechend dem niedrigen Gehalt an Pech, Naphtalin und Kohlenstoff ist der Vertikalofenteer ziemlich dünnflüssig. Die Zähflüssigkeit von Vertikalofenteer verschiedener Herkunft ist nach Allner:

Vertikalofenteer aus	Viskosität (Englergrade) bei ° C						
aus	20	50	70	80			
Englischer Kohle	39.3	3.9	2.2	1.7			
do	75.5	4.5	2.2				
do	7.8	2.5	1.5				
Westfälischer Kohle	10.1	2.1	1.4				
Oberschlesischer Kohle	6.9	1.8	1.3				
do	12.6	2.0		1.4			
do <b>.</b>	29.11	2.96	2.12				

Charakteristisch für diese Zahlen ist, daß sie bei höherer Temperatur fast gleiche Werte erreichen, was bei den Horizontalofenteeren (wie Tabelle 10 zeigt) durchaus nicht immer der Fall ist.

Der Entflammungspunkt liegt entsprechend dem höheren Gehalt an Ölen niedriger wie beim Horizontalofenteer, und zwar zwischen 40 und 70° C. Das spez. Gewicht schwankt je nach Art der vergasten Kohle zwischen 1.09 und 1.18.

Die elementare Zusammensetzung gleicht im wesentlichen derjenigen des gewöhnlichen Gasteers, weist aber einen höheren Wasserstoffgehalt auf, wegen des geringen Gehalts an freiem Kohlenstoff. Die Untersuchung eines Vertikalofenteers aus schlesischer Kohle ergab:

Kohlenstoff								•		89.45%
Wasserstoff										6.59%
Sauerstoff-St	ick	sto	off.	-Sc	hw	efe	el			3.96%

Dieser Teer erfordert zur vollständigen Verbrennung eine theoretische Luftmenge von 9.42 cbm. Sein kalorimetrisch bestimmter unterer Heizwert betrug 8750 WE. Der Schwefelgehalt kann wie beim Horizontalofenteer zu  $0.5\,\%$  im Mittel angenommen werden.

Die Ausbeute beträgt 4-5.6 kg pro 100 kg entgaster Kohle

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1911, S. 1027.

#### 4. Kammerofenteer.

Gewinnung. Eine Ofenkonstruktion, welche die Vergasung von Kohle in großen Einheiten zur Leuchtgaserzeugung durchführen will, ist der von Ries in München zuerst eingeführte Münchener Kammerofen. lehnt sich in seiner Bauart an die später noch zu beschreibenden Koksöfen. deren Hauptzweck Erzeugung von meohlenbunke tallurgischem Koks ist, an. Abb. 12 führt einen solchen Ofen. dessen wesentlicher Bestandteil oßmaschine eine schrägliegen-Fullschurre Destillations-Ladefur Kammerofen Wagen Generator Rekuperation Löschtron Generator flu Hoksförderku

Abb. 12. Kammerofenanlage.

kammer bildet, im Schnitt vor. Das untere Ende der Kammer ist durch eine starke Tür verschlossen. Das obere Ende hat zwei Öffnungen, eine obere zum Einfüllen der Kohle und eine untere kleinere zum Ausstoßen des Kokskuchens. Die Entleerung der Kammer findet durch die große Kammertür am unteren Ende statt.

Die Kammern werden in verschiedenen Abmessungen für 3000—7000 kg Fassungsraum gebaut. Die Apparate zur Gewinnung der Nebenprodukte sind dieselben wie bei den Öfen mit Horizontal- und Vertikalretorten. Die Teerausbeute beträgt ca. 4.5 kg pro 100 kg entgaster Kohle bei einer Vergasungsdauer von ca. 24 Stunden pro Ladung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Teers aus Münchener Kammeröfen sind in nachstehender Tabelle 12 zusammengefaßt<sup>1</sup>):

Teer 1 ist eine Mischprobe des Teers von den Kammeröfen des Münchener Gaswerkes an der Dachauer Straße, wo ca. 80% Saarkohle und ca. 20% schlesische Kohle entgast wurden.

Teer 2 stammt aus dem Gaswerk Hanau, das nur Saarkohlen entgaste.

Teer 3—7 sind Stichproben, entnommen in der Münchener Gasanstalt vom Juli 1910 bis April 1912.

Teer 8 und 9 sind Durchschnittswerte des Jahres 1910.

# 5. Produkte der Wassergas- und Ölgasfabrikation.

Im Zusammenhang mit den Erzeugnissen der Leuchtgasindustrie sollen an dieser Stelle der Wassergasteer und der Ölgasteer besprochen werden, obgleich sie keine Destillationsprodukte der Steinkohle sind, sondern ihre Herkunft vom Gasöl und dem später noch zu besprechenden Paraffinöl ableiten. Gemeinsam haben diese Teere aber doch mit den Steinkohlenteeren den geringen Wasserstoffgehalt sowie die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff.

## a) Wassergasteer.

Gewinnung. Ein wertvolles Hilfsmittel für die Leuchtgasfabrikation ist die Erzeugung von Wassergas und speziell von heißkarburiertem oder Leuchtwassergas. Sie gestattet, mit Hilfe des bei der Retortenvergasung fallenden Koks schnell ein Gas zu

<sup>1)</sup> Privatmitteilung v. Dir. Ries, München.

rabelle 12.

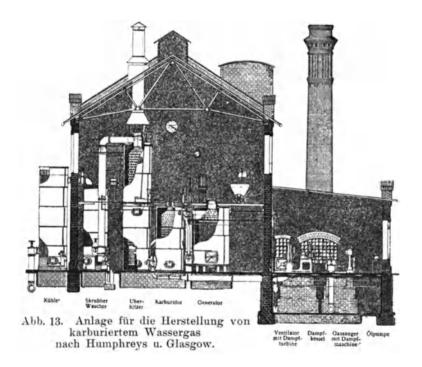
Kammerofenteer Nr.	1	Ø	3	4	ν.	9	2	8	6
Aussehen		īq	raunsek	warz u	braunschwarz und leichtflüssig	htflüss	ig		
Spez. Gewicht	1.082	1.089	1.09	1.080	1.093	1.054 1.102	1.102	1.092	1.088
Flammpunkt im ollenen Tiegel . Dannmingt im offenen Missel	200	800		İ		1	l		1
Dieningunkt im onenen Tieger Wasserzehalt	.30 %	89° 1 69°/					1 1	0 15 0/	0 88 6
Unterer Heizwert	8737 WE	8761 WE	1	1	ı	1	ı	0/ CT:7	0/ co:n
Unterer Heizwert des wasserfreien Teers	8858 WE	8903 WE	ļ	1	ı	ı		ļ	1
Verhalten in der Kälte bei 0°	dickflüssig	flüssig	-	1	1	1	1	1	-
Verhalten in der Kälte bei15°	schwerflüssig	schwerflüssig strengflüssig	1	1	ı	ļ	1	ı	.1
Siedeanalyse:			6	7	,	i c	,		
Wasser	1	1	9.0	1.98	2.14	3.70	4.5	1	
Leichtol bis 170°	2.0	0.8.0	0.7	8.84 4.7	8.80 1.80	3.85	0.0	5.9	5.47
Mitteloi   1/0*—  230*	0 22 0	21.0	19.4	20.5	16.7	20.7	50.53 1 50.53		I
Anthrazenöl 270°—350°	99.5	0.25 0.00	10.0	ο α σ	16.1	10.5	10.7 91 x		l
Pech	40.5	41.5	38.0	40.4	40.0	38.0	35.5		
Elementaranalyse des wasserfreien								,	
Teers:		1				•			
Kohlenstoff	88.5%	89.3%	1	1	1	1	1		
Wasserstoff	%6.9 %	6.7%		1	-	1.		1	1
Sauerstoff and Stickstoff	4.6%	%.e.	1	1	!		I		ļ
Schweiel	0.3%	0.4%	1	1	1	i	1	l	1
'	3.0%	2.3%	6.34	5.78	2.51		4.58	5.31	3.46%
Zahflussigkeit   ber 20° C	1	1	5.77	18.85	10.49	12.30	11.54	-	
(Englergrade)   bei 50° C	1	1	1.87	2.35	2.19	2.22	2.23	1	1

erzeugen, das annähernd denselben Heizwert wie das Retortenleuchtgas hat und diesem in größeren Mengen beigemischt werden kann.

Der Leuchtgasfabrikant ist daher mit Hilfe dieses Verfahrens jederzeit in der Lage, eine plötzlich auftretende größere Gasentnahme auszugleichen bzw., wenn die Umstände es erfordern, dauernd einen Teil des Leuchtgases auf diese Weise zu erzeugen.

Die Leuchtwassergasfabrikation lehnt sich eng an das bekannte Wassergasverfahren an.

Das im Generator aus Koks und Wasserdampf erzeugte, nicht leuchtende, sogenannte Blauwassergas, wird durch eine



Apparatur geleitet, in welcher ihm, zur Erhöhung seines Heizwertes und seiner Leuchtkraft, gasförmige Kohlenwasserstoffe zugeführt werden.

Diese Apparatur besteht bei dem zur Zeit gebräuchlichsten Verfahren nach Humphreys und Glasgow (Abb. 13) aus einem Verdampfer (Karburator) und einem Überhitzer.

In den Verdampfer wird Öl eingespritzt, das in dem heißen Gasstrom verdampft und mit dem Gase zusammen in den Überhitzer eintritt. Verdampfer und Überhitzer werden durch das beim Heißblasen entstehende Kohlenoxydgas beheizt. Der Überhitzer wird auf einer Temperatur von 600—850° gehalten.

Bei dieser Temperatur zersetzt sich der Öldampf in gasförmige Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxyd unter Abscheidung von Kohlenstoff und Teer. Das so mit wertvollen Leuchtgasen angereicherte Wassergas passiert dann noch verschiedene Waschvorrichtungen, in denen der Teer abgeschieden wird, und wird dann direkt dem Retortengas beigemischt.

Als ein geeignetes Karburieröl hat sich besonders das bereits früher besprochene Gasöl erwiesen, weil es die höchste Ausbeute an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei der pyrogenen Zersetzung gibt. Neben geringen Mengen von Braunkohlenteerölen, die ebenfalls für diesen Zweck geeignet sind, wird daher vorzugsweise das Gasöl zur Wassergasbereitung verwendet. Vor dem Kriege konnte Gasöl für die Wassergasbereitung zum ermäßigten Zollsatz von 3.60 M. pro 100 kg eingeführt werden. Während des Krieges ist wegen Mangels an Ölen die Herstellung von karburiertem Wassergas ganz eingestellt worden. An seiner Stelle setzt man nichtkarburiertes Blauwassergas dem Leuchtgase zu, wodurch natürlich der Heizwert und die Leuchtkraft des Leuchtgases erheblich herabgesetzt werden.

Die Menge des erzeugten Teers richtet sich nach der Sorgfalt, mit der die Überhitzertemperatur geregelt wird. Sinkt die Temperatur unter den für die Zersetzung einer bestimmten Gasölsorte günstigsten Grad, so geht unzersetztes Öl mit in den Teer über; wird sie höher, so bildet sich zu viel Ruß.

Zusammensetzung. Diese Umstände bedingen eine ungleichmäßige Zusammensetzung der Wassergasteere verschiedenen Ursprungs. Auf jeden Fall ist aber der Wassergasteer schon wegen der Herkunft seines Ausgangsmaterials reicher an Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe als Steinkohlenteer. Für seine Verwendung als flüssiges Brennmaterial ist diese Eigenschaft nur günstig, während sie für die Teerdestillation Nachteile hat.

Eine von Methews und Goulden ausgeführte Untersuchung von aus russischem Öl gewonnenem Gasteer ergab folgende Werte:

Benzol							1.19%
Toluol							3.83%
							8.51%
Solvent-	N	aph	ıta				17.96%
Phenole							Spur
Mittelöl							29.44%

Kreosotöl					•.	24.26%
Naphtalin						1.28%
Anthrazen						0.93%
Koks			_			9.80%

Die Destillation verschiedener Wassergasteere ergab:

Tabelle 13.

Wassergasteer	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5 <sup>1</sup> )
Wasser         %           Leichtöl         %           Mittelöl         %           Schweröl         %           Anthrazenöl         %           Pech         %	1.5 3.5 30.5 20.0 25.5 19.0	1.0 6.5 9.0 18.5 42.0 23.0	5.8 9.16 34.34 34.91	1.39 15.45 — 42.39 18.23	$ \begin{array}{c} 0.0 - 36.65 \\ 1.0 - 12.0 \\ 6.0 - 23.0 \\ 11.2 - 24.5 \\ 19.3 - 51.4 \\ 18.6 - 51.3 \\ \end{array} $

Die Elementarzusammensetzung und der Heizwert gehen aus nachfolgenden beiden Analysen hervor:

Kohlenstoff	91.32%	90.62%
Wasserstoff	7.41%	7.08 %
Sauerstoff-Stickstoff	1.27%	2.30%
Unterer Heizwert	$9085\mathrm{WE}$	9049 WE.

Der mittlere Luftbedarf berechnet sich daraus zu 9.9 cbm. Der verhältnismäßig hohe Wasserstoffgehalt steht mit dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe im Einklang. Das spez. Gewicht des Wassergasteers schwankt zwischen 0.97 bis 1.13 und ist um so niedriger, je höher der Gehalt des Teers an unzersetzten Kohlenwasserstoffen.

Hiermit steht auch der wechselnde Wassergehalt in Beziehung. Da der Teer in den Reinigungsapparaten in innige Berührung mit Wasser kommt, so wird seine Trennung von diesem um so schwerer werden, je mehr sich das spez. Gewicht des Teeres der Zahl 1 nähert.

Gute Resultate mit der Entwässerung von Wassergasteer durch Zentrifugieren hat J. M. Müller²) erzielt. Durch Erwärmen des zu behandelnden Teers auf eine bestimmte Temperatur konnte er leicht eine Verschiebung im spez. Gewicht und damit eine Trennung vom Wasser erzielen.

Der Teer ist dünn und von geringer Zähflüssigkeit, der Gehalt an freiem Kohlenstoff beträgt nur wenige Prozente. Sein

Grenzwerte aus 15 Proben Wassergasteer, Constam u. Schläpfer l. c.
 Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1912 Nr. 10.

Entflammungspunkt liegt je nach Qualität zwischen 30 und 1000.

Die Produktion von Wassergasteer konnte vor dem Kriege bei einer Ausbeute von  $25-30\,\%$  des angewandten Öles auf rund  $14\,000$  tons geschätzt werden.

## b) Ölgasteer.

Gewinnung. Große Ähnlichkeit in bezug auf Ausgangsmaterial und Gewinnungsmethode hat der Ölgasteer mit dem Wassergasteer.

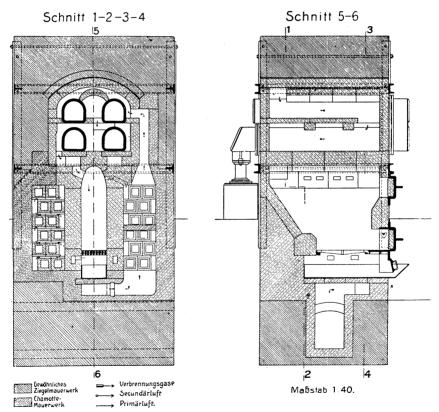


Abb. 14a. Retortenofen für Ölgaserzeugung. Abb. 14b.

Ölgas, auch Fettgas genannt, wird in besonderen Gasanstalten, die in der Hauptsache eisenbahnfiskalischen Zwecken dienen, hergestellt. Das erzeugte Gas dient fast ausschließlich zur Beleuchtung von Eisenbahnwaggons und Seezeichen. Es wird durch Zersetzung von Destillaten des Braunkohlen- und Schieferteers gewonnen. Ebensogut würden sich natürlich die Gasöle der Erdölindustrie dazu eignen, doch waren diese vor dem Kriege mit einem so hohen Einfuhrzoll belastet, daß ihre Verwendung für diesen Zweck nicht wirtschaftlich war.

Die chemischen Vorgänge sind bei der Ölgasfabrikation dieselben wie bei der Leuchtwassergaserzeugung; die Arbeitsweise ist etwas verschieden. Man unterscheidet in der Hauptsache Retortenofen- und Schachtofenvergasung.

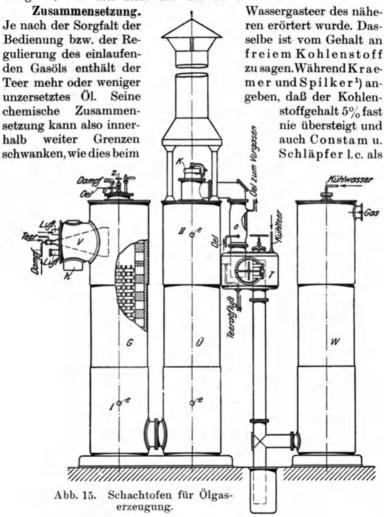
Der Retortenofen (Abb. 14) hat viel Ähnlichkeit mit dem in der Leuchtgasindustrie gebräuchlichen Horizontalofen. Ein Ofen enthält in der Regel zwei eiserne Retorten, die durch Generatorgas, das aus Koks erzeugt wird, beheizt werden. Jede Retorte besteht aus zwei Teilen, einem oberen und einem unteren Teil, die durch ein Verbindungsstück miteinander im Zusammenhang stehen. Das Öl läuft ununterbrochen in die obere Retortenhälfte ein und verdampft hier. Der Öldampf zieht durch das Verbindungsstück in die untere Hälfte und wird hier durch die darin herrschende Temperatur von 750—800 ° vergast, d. h. in gasförmige Kohlenwasserstoffe zersetzt. Als Nebenprodukt entsteht ein verhältnismäßig dünnflüssiger Teer, der sich größtenteils in der Teervorlage sammelt. Der Rest wird durch Kühler und Wäscher niedergeschlagen.

Die Ölvergasung imSchachtofen 1) arbeitet mit unterbrochenem Betriebe. Die Apparatur hat große Ähnlichkeit mit dem Wassergasverfahren nach Humphreys und Glasgow und besteht aus einem Vergaser und einem Überhitzer, sowie den nötigen Reinigungsapparaten (siehe Abb. 15). Durch eine Dampfstrahlteerfeuerung werden Vergaser und Überhitzer auf die zur Zersetzung erforderliche Temperatur von 700-750° gebracht, dann die Feuerung abgestellt und Gasöl eingespritzt. Das Öl wird an den heißen Gittersteinen der Ausmauerung zersetzt. Das gebildete Ölgas tritt in die Kühl- und Waschapparate über. Ist die Temperatur so weit gefallen, daß die Zersetzung unvollkommen wird, so wird das noch in der Apparatur befindliche Gas durch Dampf verdrängt und dann die Teerfeuerung von neuem in Betrieb gesetzt. Diese Anordnung hat außer einer Raumersparnis den Vorteil, daß ein Teil des Teeres zur Beheizung des Schachtofens verwendet werden kann. Neuerdings sind auch Systeme<sup>2</sup>) in Aufnahme gekommen, bei welchen ein Teil des Öls

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1909, S. 1485.

<sup>2)</sup> Gwosdz Braunkohle XI, 357ff.

verbrannt wird, um dadurch die Wärme zu erzeugen, welche nötig ist, um den Rest des Öls zu ersetzen.



Grenzwerte von drei untersuchten Proben 0.0-4.1% fanden, lagen dem Verfasser Teere mit 16-40% freiem Kohlenstoff vor. Der Naphtalingehalt beträgt 3-4%.

<sup>1)</sup> Muspratt: Encyclop. Handb. d. techn. Chemie VIII, S. 3.

Entsprechend dem Kohlenstoffgehalt schwankt das spez. Gewicht zwischen 0... 5—1.17. Auch der Wassergehalt des rohen Teers ändert sich innerhalb weiter Grenzen. Es wurden bis zu ca. 50% Wasser nachgewiesen 1). Die Zähflüssigkeit bewegte sich bei drei untersuchten Teeren zwischen 5.3 und 50 Englergraden bei einer Temperatur von 20°C. Ähnlichen Schwankungen unterliegt der Flammpunkt, der bis unter Zimmertemperatur sinken kann.

Bei der fraktionierten Destillation wurden aus drei Ölgasteeren verschiedener Herkunft folgende Werte erhalten:

		Ölgasteer	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Leichtöl	18 % 10 % 14 %	$\frac{6\%}{11\%}$ $\frac{16\%}{6}$	$16\% \\ 11\% \\ 10\%$
Anthrazenöl	$10\% \\ 48\%$	$\frac{10\%}{57\%}$	60%

Die Elementaranalyse eines Ölgasteeres mit 20% freiem Kohlenstoff ergab:

Kohlenstoff							91.16%
Wasserstoff							5.15%
Sauerstoff-S	tic	kst	of	f			3.69%
Schwefel							0.75%

Constam und Schläpfer l.c. geben als Grenzwerte von drei untersuchten Proben, deren Gehalt an freiem Kohlenstoff allerdings 4% nicht überstieg, an:

Kohlenstoff				91.4 - 92.2
Wasserstoff				6.3— $7.2$
Sauerstoff-Stickstoff				0.5— $1.1$
Schwefel				0.40.9

bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz.

Daraus berechnet sich der theoretische Luftbedarf zu 9.4 cbm für 1 kg Ölgasteer. Der untere Heizwert kann bei entwässertem Teer im Mittel zu 9000 WE/kg angenommen werden.

Die Produktion konnte vor dem Kriege unter Annahme einer Teerausbeute von  $25-30\,\%$  des aufgewendeten Öles auf 3000 bis 4000 tons geschätzt werden. Während des Krieges wurde die Ölgasfabrikation wegen Mangels an Rohmaterialien ganz eingestellt. Die Beleuchtung der Eisenbahnwagen geschieht jetzt durch komprimiertes Leuchtgas.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel, u. Wassery. 1912 Nr. 33, S. 815.

#### c) Flüssige Kohlenwasserstoffe.

Gewinnung. Außer dem Ölgasteer fällt bei der Fabrikation von Ölgas noch ein zweites Nebenprodukt, das als Brennstoff Verwendung findet.

Um das Ölgas in eine für die Waggonbeleuchtung geeignete Form zu bringen, wird es auf ca. 10 Atmosphären verdichtet und in diesem Zustande in den bekannten, unter den Eisenbahnwagen liegenden Stahlblechbehältern aufgespeichert. Bei der Verdichtung scheidet sich aus dem Gase eine besondere Flüssigkeit ab, die unter dem Namen "Flüssige Kohlenwasserstoffe" oder "Hydrokarbon" bekannt ist. Aus 100 cbm Ölgas werden auf diese Weise 13—15 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe ausgeschieden, die nach vorheriger Reinigung durch Destillation als Motorbetriebsstoff benutzt werden können.

Durch die Destillation, die zweckmäßig erst nach längerer Lagerung des Rohmaterials vorgenommen wird, um den harzartigen Körpern Gelegenheit zur Polymerisation zu geben, wird das Rohprodukt von leicht verharzenden Körpern befreit, deren Anwesenheit im Motor große Schwierigkeiten bereiten würde.

Die Verwertung der flüssigen Kohlenwasserstoffe findet fast ausschließlich im Eisenbahnbetriebe als flüssiger Brennstoff in Motoren statt. Auch können diese Kohlenwassersoffe an Stelle von Benzol zur kalten Karburation von Blauwassergas verwendet werden.

Ein Vorschlag, die rohen, flüssigen Kohlenwasserstoffe als Parfümiermittel dem Wassergas zuzusetzen, stammt von Reitmayer¹). Ein Zusatz von 0.3 l pro 100 cbm Gas soll dem sonst geruchlosen Gas einen genügend starken Geruch erteilen, um dessen unbeabsichtigtes Ausströmen bemerkbar zu machen. In der Tat zeichnen sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe durch einen durchdringenden, unangenehmen Geruch aus, so daß sie für obigen Zweck wohl geeignet erscheinen, nur soll die nicht genügende Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe den Nachteil haben, daß sich Rückstände in den Rohrleitungen bilden²).

Ihre Zusammensetzung wurde von Bunte³) wie folgt festgestellt:

Benzol								•				70%
Toluol												15%
Höhere	aı	on	nat	tisc	ehe	E	<b>I</b> or	nol	log	e		<b>5</b> %
Homolo	ge	$\mathbf{d}$	es	Ät	hy	lei	1s					10%

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1907, S. 318.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Frank: Elektrotechn. Zeitschr. 1913 Heft 12.

<sup>3)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1893, S. 449.

Die Kompression der Motoren kann daher wie beim Benzol auf 10 Atmosphären genommen werden.

Das spez. Gewicht der flüssigen Kohlenwasserstoffe liegt zwischen 0.865—0.870, der Entflammungspunkt unter Zimmertemperatur. Bei der fraktionierten Destillation wurden folgende Werte gefunden:

Bezeichnung	Siede-	Destillatio	nsmengen
	beginn	in Vol.	-º/o bis
	beginn	100°	150°
Flüssiger Kohlenwasserstoff Nr. 1 do. Nr. 2	70°	93	100
	- 57°	95	100
do. Nr. 3	$64^{0}$	<b>7</b> 9	96

#### Elementaranalyse:

Kohlenstoff							88.59%
Wasserstoff							8.41%
Sauerstoff-Sti	ick	st	off				3.00%

Daraus berechnet sich der theoretische Luftbedarf zu 10 cbm für 1 kg flüssige Kohlenwasserstoffe. Der untere Heizwert wurde zu 8976 WE/kg ermittelt.

## II. Koksofenteer.

Gewinnung. Die Kohlenentgasung in den Kokereien bezweckt die Erzeugung eines metallurgisch verwertbaren Koks. Diesem Hauptzweck wandte man früher so viel Aufmerksamkeit zu, daß man die Gewinnung von Nebenprodukten ganz vernachlässigte und das überschüssige Gas durch Kamine in die Luft abließ oder später unter Stochkesseln verbrannte.

Die Industrie der Nebenproduktengewinnung blickt noch nicht auf ein volles Menschenleben zurück. Ihre Anfänge reichen in das Jahr 1881 zurück, wo in Bulmke die erste Kohlendestillation mit Nebenproduktengewinnung entstand. Vor dem Kriege waren in Deutschland nur noch wenige ältere Koksöfen, ca. 7—8%, ohne Nebenproduktengewinnung im Betriebe, da die guten finanziellen Erfolge zum Umbau anregten. Während des Krieges sind auch diese wegen der Wichtigkeit der Gewinnung von Nebenprodukten stillgelegt worden.

Das in den Kokereien zur Destillation gelangende Kohlenmaterial muß bestimmten Anforderungen genügen, um die Gewinnung eines einwandfreien Koks zu gewährleisten. In der Hauptsache wird sogenannte Kokskohle, eine fette Kohle mit 18-26%

flüchtiger Bestandteile verkokt. Sie kommt aber nicht wie bei der Gasfabrikation als Stückkohle, sondern als gewaschenes

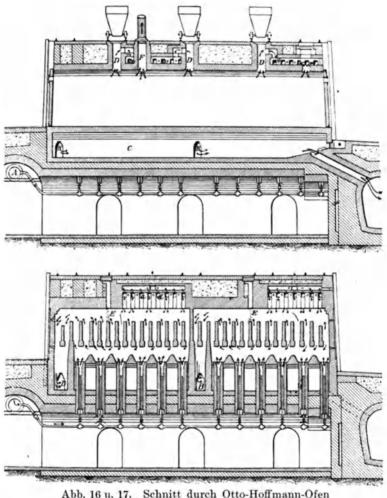
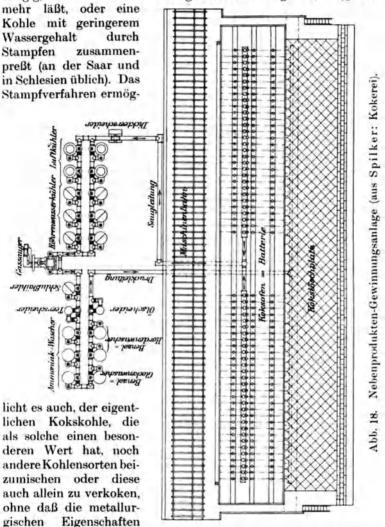


Abb. 16 u. 17. Schnitt durch Otto-Hoffmann-Ofen (aus Dammer: Chem. Technologie).

Kohlenklein, "Feinkohle", in den Koksofen. Diese Feinkohle wird bei der Aufbereitung der Kohle durch Klassierung und Wäsche in großen Mengen gewonnen. Die Qualität des erzeugten Koks ist von einer möglichst dichten Einlagerung der Kohle in die Destillationskammer abhängig, weshalb man ihr einen gewissen Wassergehalt, 14% und



des Koks darunter leiden. Man kann mit Hilfe des Stampfverfahrens Kohle mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 15—35% noch mit Erfolg verkoken.

Die modernen Koksöfen mit Nebenproduktengewinnung bestehen aus luftdicht abschließbaren prismatischen Kammern aus feuerfestem Material von ca. 10 cbm Inhalt, deren Sohle und Seitenwände durch Gas beheizt werden. Diese Kammern sind bis zu 90 Stück zu Ofenbatterien vereinigt, derart, daß zwischen zwei aneinanderstoßenden Kammerwänden sich ein Heizkanal befindet. Die Beheizung erfolgt bei dem weit verbreiteten Otto-Hoffmannschen Unterfeuerungsofen (Abb. 16, 17) durch große Bunsenbrenner, welche in eine unterhalb der eigentlichen Destillationskammern angeordnete Heizkammer ragen. Die Brenner werden mit einem Teil des in den Kammern erzeugten Destillationsgases, nachdem es von den Nebenprodukten befreit ist, gespeist. Gas- und Luftzufuhr der Bunsenbrenner lassen sich regulieren, der Gang der Feuerung kann durch Schaulöcher beobachtet werden.

Die Beschickung der Kammern erfolgt durch Füllschächte, welche in der Decke angebracht sind; jede Kammer faßt etwa 7.5—9 tons Kohle. Bei Anwendung des Stampfverfahrens wird der vorher außerhalb des Ofens fertiggestampfte Kohlenkuchen von der Seite her in den Ofen eingeschoben. Das Ausstoßen des ausgegasten Koks geschieht ebenfalls von der Seite durch eine Ausdrückmaschine, die längs der ganzen Batterie auf Schienen verschiebbar ist.

Die durch die Erhitzung der Kohle gebildeten Gase und Dämpfe treten durch die Steigrohre der einzelnen Öfen in eine gemeinsame, aus einem schmiedeeisernen Rohr von U-förmigem Querschnitt gebildete Vorlage über. Hier scheidet sich bereits Dickteer ab. Weitere Kondensationen finden in der sogenannten Nebenproduktenanlage statt. (Abb. 18.)

Diese Anlage hat den Zweck, die wertvollen kondensierbaren Bestandteile des Gases — Teer, Benzol und Ammoniak — abzuscheiden.

Man unterscheidet Nebenproduktengewinnung nach dem indirekten und direkten Verfahren, je nach der Art der Gewinnung des Ammoniaks. Beim indirekten Verfahren wird das Ammoniak mit Wasser ausgewaschen, und das gewonnene Ammoniakwasser später in einer besonderen Apparatur auf Ammonsulfat weiterverarbeitet, während beim direkten Verfahren das von Teer befreite Gas zwecks Gewinnung des Ammoniaks direkt in Schwefelsäure eingeleitet wird.

Beim indirekten Verfahren, dessen Apparatur größtenteils dieselbe wie bei der Leuchtgasfabrikation ist, passieren die Gase und Dämpfe nach Verlassen der Vorlage zunächst einen sogenannten Dickteerscheider, eine Grube, in welcher aller in der Vorlage und im Gasableitungsrohr niedergeschlagener Teer zusammenläuft. Auf dem Wege zu diesem Teerscheider hat sich das Gas auf ca. 160° abgekühlt und dadurch die am leichtesten kondensierbaren Anteile, den sogenannten Dickteer, abgeschieden. Um diese sehr zähflüssigen Teerbestandteile ohne Stockung aus der Vorlage entfernen zu können, wird diese fortwährend durch den später kondensierenden Dünnteer bespült. Der Dickteer sammelt sich auf dem Grunde des Teerscheiders an und wird von Zeit zu Zeit entfernt. Der leichter flüssige, zum Spülen benutzte Dünnteer läuft in die Hauptteergrube ab.

Nach Passieren des Dickteerscheiders bewegt sich der Gasstrom durch eine Anzahl hintereinander geschalteter Luft- und Wasserkühler von annähernd derselben Bauart, wie bei der Leuchtgasfabrikation beschrieben, in denen eine weitere Abkühlung des Gases bis auf eine Temperatur von 17—30° erfolgt.

Die hier ausgeschiedenen Flüssigkeiten Teer und Ammoniakwasser gelangen in die Teer- bzw. Ammoniakwassergrube.

Zur Überwindung des durch diese Apparate verursachten Widerstandes ist hinter dem letzten Wasserkühler ein Gassauger eingeschaltet, der so eingestellt ist, daß in den Öfen selbst, zur Verhütung des Eindringens von falscher Luft, ein geringer Überdruck herrscht.

Das abgesaugte Gas wird auf der anderen Seite des Gassaugers unter Druck gesetzt und durch die weiter zu beschreibenden Reinigungsapparate in einen Gasometer gedrückt.

Hinter dem Gassauger befindet sich nochmals ein Wasserröhrenkühler, um die bei der Kompression des Gases entstehende Wärme zu binden. Daran schließen sich an: ein Teerabscheider nach Pelouze & Audouin, der bereits bei der Leuchtgasfabrikation beschrieben wurde, ein Ammoniakwascheraggregat, sowie verschiedene Benzolwascher, deren Arbeitsweise bei der Benzolgewinnung besprochen werden soll.

Das so gereinigte Gas tritt in den meisten Fällen in einen Gasometer, der gleichzeitig als Ausgleichbehälter dient, und wird dann zum Teil für den Antrieb von Gasmotoren oder zum Heizen von Kesseln benutzt.

Einen großen Fortschritt im Kokereibetriebe mit Nebenproduktengewinnung bedeuten die von G. Hoffmann eingeführten Regenerativöfen, eine Kombination der früheren Coppée-Öfen mit Siemens'schen Regeneratoren.

Diese Anlagen gestatten eine Fraktionierung des Gases in sogenannte "Reichgase", welche sich im Anfangsstadium des

Destillationsprozesses bilden, und "Armgase", die bei höheren Temperaturen entstehen und als hauptsächlichsten Bestandteil Wasserstoff enthalten. Nur die Armgase dienen zur Beheizung der Öfen, während die an schweren Kohlenwasserstoffen reichen Reichgase zu Beleuchtungs- und Heizzwecken Verwendung finden. Die fühlbare Wärme der aus den Verbrennungskammern abziehenden Rauchgase wird zur Beheizung der Regeneratoren benutzt und diese dienen wiederum zur Vorwärmung der Verbrennungsluft.

Die Gewinnung des Ammoniaks geschieht jetzt meist auf indirektem Wege durch Auswaschen der Gase mit Wasser, welches im Rücklaufprozeß bis auf einen Ammoniakgehalt von  $1.8\,\%$  angereichert wird.

Die Weiterverarbeitung des Ammoniakwassers wird unter Kalkzusatz in Dephlegmatoren vorgenommen, von denen der Feldmann'sche Apparat zur Zeit in Deutschland am meisten verbreitet ist.

Der größte Teil des Ammoniaks kommt als Ammonsulfat in den Handel.

Der in der Hauptteergrube aus den verschiedenen Ausscheidungsapparaten gesammelte Teer unterscheidet sich von gewöhnlichem Gasteer aus Horizontalretorten besonders durch seinen geringen Gehalt an freiem Kohlenstoff, weil die aus der Kohle beim Erhitzen entweichenden Gase und Dämpfe in dem verhältnismäßig kühlen Kohlenkern hochsteigen konnten und somit der Überhitzung und Zersetzung durch die glühende Kammerwand größtenteils entzogen wurden.

Zusammensetzung. Der Kohlenstoffgehalt des Kokereiteers überschreitet in der Regel 10-12% nicht, ziemlich häufig sind Koksteere mit einem Gehalt von 2-6% freiem Kohlenstoff.

Mit dem Kohlenstoffgehalt wächst auch der Gehalt des Teers an schwersiedenden Anteilen, die nach Erhitzung auf 320° zurückbleiben und die man mit dem freien Kohlenstoff zusammen als Pech bezeichnet. Auch deren Menge wächst mit dem Grade der Überhitzung der entweichenden Dämpfe durch die Ofenwandung, obgleich natürlich auch die Herkunft der Kohle dabei eine Rolle spielt.

Wright<sup>1</sup>) hat ein und dieselbe Kohlensorte einer Destillation bei steigenden Temperaturen unterworfen und dabei Teere erhalten, deren Zusammensetzung aus folgender Tabelle 14 hervor-

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1888, S. 273.

geht. Sie zeigt deutlich das Anwachsen des Pechanteils bei höherer Destillationstemperatur.

2 00 00 00					
	I	II	III	IV	v
Spez. Gewicht des Teeres	1.086	1.102	1.140	1.184	1.206
Ŵassergehalt	1.20	1.03	1.04	1.05	0.383
Rohnaphta	9.17	9.05	3.73	3.45	0.995
Leichtöl	10.50	7.46	4.47	2.59	0.567
Kreosotöl		25.83	27.29	27.33	19.44
Anthrazenöl	20.32	15.57	18.13	13.77	17.28
Pech	28.89	36.80	41.80	47.67	64.08

Tabelle 14

Den Destillationsverlauf verschiedener Koksofenteere zeigt folgende Zusammenstellung:

	Teer aus Saar- kohle	Durch- schnitt von Ruhr- zechen- teer¹)	Teer aus Semet- Solvay- öfen <sup>2</sup> )		Koksofenteer4)			Koksofenteer <sup>5</sup> ) Grenzwerte aus 12 Proben		
Spez. Gew Wasser Leichtöl Mittelöl . Schweröl Anthrazenöl Pech	2.0 1.5 7.0 14.0	$\begin{array}{c} 1.145 - 1.191 \\ 2.69 \\ 1.38 \\ 3.46 \\ 9.93 \\ 24.76 \\ 56.44 \\ 1.34 \end{array}$	1.17 2.3 3.7 9.8 12.0 4.3 67.0 0.9	1.1198 Spur 6.5 10.5 7.6 44.3 30.5 0.4	$\frac{8.40}{26.70}$	$\begin{array}{c} 10.20 \\ 8.00 \\ 22.70 \\ 58.60 \end{array}$	$19.00 \\ 55.40$	$\begin{array}{c} 10.50 \\ 7.40 \\ 16.80 \\ 57.20 \end{array}$	0.0 - 0.0 $1.0 - 17.0$ $6.5 - 14.0$ $19.0 - 27.5$ $50.0 - 65.0$	berechnet auf wasser-u. asche- freie Substanz

Tabelle 15.

Der Wassergehalt des Koksofenteers ist entsprechend seinem geringen Gehalt an freiem Kohlenstoff nicht so groß wie beim Gasteer. Einen Gehalt bis zu 5 % kann man noch als normal ansehen.

Flammpunkt, Zähflüssigkeit, Elementaranalyse und Heizwert des Koksofenteers weichen nur in geringem Maße von den entsprechenden Werten des Gasteers ab. Die Abweichungen sind je nach Herkunft und der Art der Destillation verschieden. Constam und Schläpfer l.c. geben folgende Werte an:

Spilker: Kokerei und Teerprodukte, S. 50.
 Lunge-Köhler: Industrie d. Steinkohlenteers, Braunschw. 1900, S. 109.

<sup>3)</sup> Lunge-Köhler: Industrie d. Steinkohlenteers, Braunschw. 1900, S. 110.

<sup>4)</sup> Mallmann: Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1905, S. 826.

<sup>5)</sup> Constam und Schläpfer l. c.

Flammpunkt							
Kohlenstoff						89.3-93.0 ) bezogen a	
Wasserstoff						5.5— 9.2 wasser- u aschefreie	
Schwefel						0.4— 1.7 Substanz	
						8270 - 8854 WE	
Asche						0.04 - 0.36	

Die Produktion von Koksofenteer hat im letzten Jahrzehnt so bedeutende Fortschritte gemacht, daß Deutschland zur Ausfuhr von Teer übergehen konnte, während es früher zur Deckung seines Bedarfs auf das Ausland und besonders auf England mit seiner hochentwickelten Gasindustrie angewiesen war.

Die Menge des in Deutschland erzeugten Koksofenteers betrug:

1897	<b>53</b> 000 t
1900	$94\ 000\ { m t}$
1904	277 000 t
1907	600 000 t
1908	625 000 t
1911	851 000 t
1912	900 000 t

# III. Die Verarbeitungsprodukte der Steinkohlenteere.

## 1. Allgemeiner Teil.

Mit der Weiterverarbeitung der Steinkohlenteere durch Destillation befassen sich zwei Industriezweige. Die Großdestillationen, die in der Regel den Kokereien angegliedert sind bzw. die Teerproduktion einer ganzen Reihe von Zechen übernehmen, und die Dachpappe- und Dachteerfabriken, welche hauptsächlich Teer der Gasanstalten destillieren.

Methoden der Verarbeitung. Die Apparate, mit welchen die Teerdestillationen durchgeführt werden, bestehen in der Regel aus einer Destillationsblase, in welcher der Teer so lange erhitzt wird, bis alle flüchtigen Bestandteile überdestilliert sind und nur noch das Pech zurückbleibt, einer Kühlvorrichtung, in welcher die übergetriebenen Dämpfe wieder kondensiert werden, sowie verschiedenen Behältern zum Auffangen der Destillate und des zurückbleibenden Pechs, das noch heiß aus der Retorte abgelassen wird. Naturgemäß zeigt diese prinzipielle Anordnung der

Destillationsapparatur Abweichungen je nachdem, ob mit direktem Feuer oder mit Wasserdampf, ob unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck, ob periodisch oder kontinuierlich, ob im Kleinoder Großbetriebe gearbeitet wird.

Es soll daher an dieser Stelle nur auf eine Konstruktion eingegangen werden, die sich im Großbetriebe und besonders für Kokereiteer gut bewährt hat. (Rispler: Chemiker-Zeit.1910, S. 261 ff.)

Die Form der stehenden Destillationsblase mit stark nach innen gewölbtem Boden gibt Abb. 19 wieder. Sie ist die in der Teer-

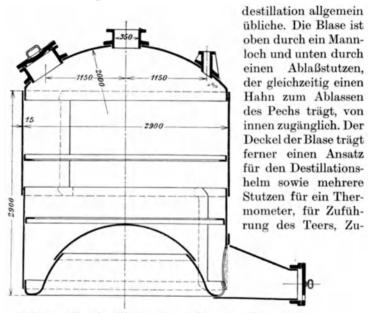


Abb. 19. Teerdestillationsblase (Chemiker-Zeit. 1910).

führung von Druckluft und Wasserdampf, für ein Sicherheitsventil und einen Überlauf.

Die Anordnung der gesamten Destillationsanlage geben Abb. 20 und 21 in Aufriß und Grundriß wieder. Danach sind vier Retorten, deren Inhalt je 18 t beträgt, zu einer Batterie vereinigt. Retorte A dient nur zur Entwässerung des Rohteers, die insofern ziemliche Schwierigkeiten bereitet, als besonders das Austreiben der letzten Wasserteilchen, die von den Phenolen und Basen chemisch gebunden sind, nur unter heftigem Stoßen und Siedeverzügen erfolgt.

Die vorliegende Konstruktion vermeidet dieses gefährliche Stoßen und Überschäumen ganz, indem immer nur aus geringen Teermengen das Wasser ausgetrieben wird. Zu diesem Zwecke ist auf Blase A, der Entwässerungsblase, eine gußeiserne Kolonne

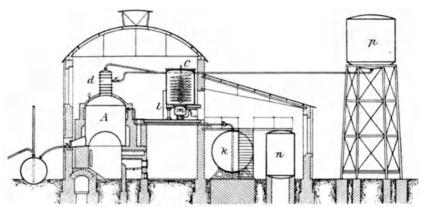


Abb. 20. Teerdestillationsanlage, Aufriß (Chemiker-Zeit. 1910).

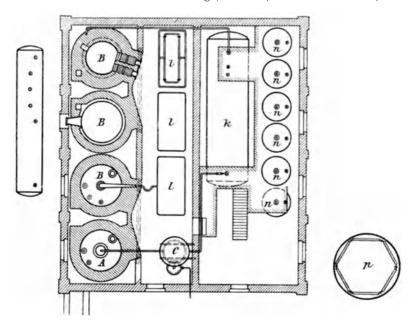


Abb. 21. Teerdestillationsanlage, Grundriß (Chemiker-Zeit. 1910). Schmitz-Follmann, Flüssige Brennst., 3. Aufl. 5

aufgesetzt, in deren mittleren Raum d der Rohteer durch einen Stutzen eintritt. Vom oberen Teile der Kolonne führt ein Rohr die Wasserdämpfe im Verein mit den leichtsiedenden Destillaten dem Kühler zu. Die Entwässerung des Teers findet auf dem kurzen Wege von d bis zur Blase statt, indem der über die eingebauten Platten herunterrieselnde Rohteer durch die von unten aufsteigenden Dämpfe so weit erhitzt wird, daß alles Wasser verdampft. Der auf diese Weise entwässerte Teer läuft durch eine im obersten Mantelschuß angebrachte Rohrleitung beständig dem Lagerkessel k zu. Dieser faßt die ganze Produktion der Entwässerungsblase, eine Menge, welche für eine einmalige Füllung der drei Schlußretorten ausreicht. In diese, die eigentlichen Destillationsretorten, wird der entwässerte Teer mittels Druckluft übergefüllt und innerhalb eines Arbeitstages unter hohem Vakuum bis auf Pech abdestilliert. Eine solche Anlage, bestehend aus einer Entwässerungs- und drei Schlußretorten ist imstande, jährlich 15 150 t Teer zu verarbeiten. Die Arbeitsweise bei dieser Anlage ist periodisch, d. h. sobald eine Blase bis auf Pech abdestilliert ist, was ca. 11 Stunden in Anspruch nimmt, wird das Feuer gelöscht und das Pech abgelassen. Eine Neufüllung der Retorte findet dann erst am anderen Morgen statt. Die Abkühlung der Retorten über Nacht ist nur unwesentlich.

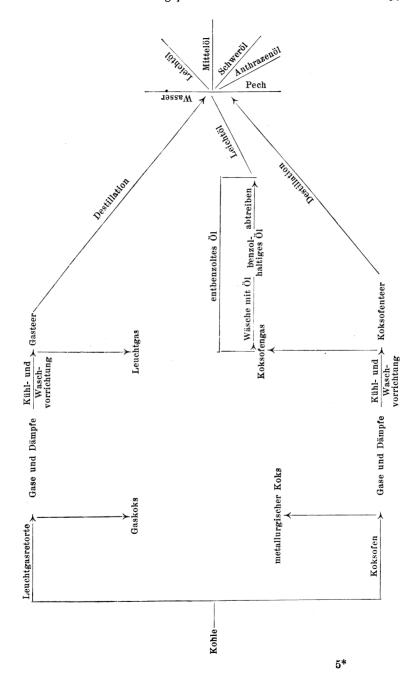
Übersicht über die Verarbeitungsprodukte (siehe auch Schema S. 67). Die übergehenden Destillate fängt man zur weiteren Verarbeitung in 4 Fraktionen getrennt auf. Die Trennung erfolgt in der Regel nach dem spez. Gewicht, und zwar bezeichnet man als:

man wis.		
	Fraktion vom spez. Gewicht	Siedegrenze
I. Leichtöl	0.910—950	bis 170°C
II. Mittelöl	. ca. 1.01	$, 230^{\circ},$
III. Schweröl	. " 1.04	$,, 270^{\circ},$
IV. Anthrazenöl	. ,, 1.1	" <b>32</b> 0°,
V. Pech 1)	als Rückstand.	

Die weitere Verarbeitung dieser Fraktionen findet durch nochmalige Destillation, Abscheidung der in der Kälte festen Bestandteile, wie Naphtalin und Anthrazen, und chemische Reinigung mittels Säuren und Alkalien statt.

In großen Zügen muß auf diesen Raffinationsprozeß hier eingegangen werden, weil die als flüssige Brennstoffe in den

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Über die Verfeuerung von Pech in der Gasanstalt Zürich siehe Journ. f. Gasbel, u.Wassery, 1916. S. 547.



Handel gelangenden Produkte des Steinkohlenteers aus diesem Prozeß hervorgehen.

I. Das Leichtöl geht mit dem Wasser zusammen über und bildet eine gelbliche bis dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0.910—0.950. Es besteht in der Hauptsache (ca. 65 %) aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, dem Benzol und dessen Homologen. Außerdem sind anwesend Phenole, Basen, Schwefelverbindungen, Olefine, Paraffine, zyklische Kohlenwasserstoffe und Naphtalin.

Das Leichtöl wird zunächst durch Destillation in drei Fraktionen getrennt:

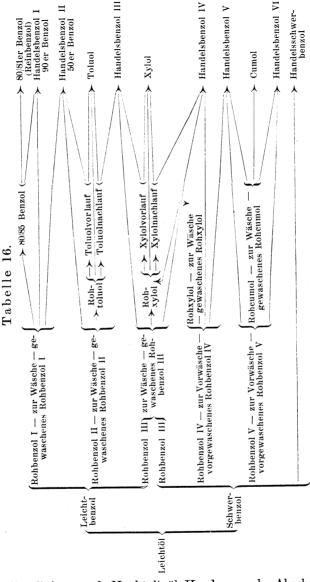
Leichtbenzol bis zum spez. Gew. 0.89 Schwerbenzol " " " " 0.95 Karbolöl " " " " 1.00

Jede einzelne dieser Fraktionen wird dann durch wiederholte sorgfältige Destillation und dazwischen geschaltete Waschungen, mit Natronlauge, zur Entfernung der Phenole, und mit Schwefelsäure zur Beseitigung der Basen, gereinigt. Die Reihenfolge dieser Vorgänge und die dabei erhaltenen Zwischen- und Endprodukte sind von Spilker¹) in nachstehender Tabelle 16 zusammengestellt worden:

II. Der charakteristische Bestandteil (ca. 40%) des Mittelöls ist das Naphtalin, das beim Abkühlen zum größten Teil aus dem Öl auskristallisiert. Man überläßt das rein destillierte Mittelöl, welches eine schwach braune Farbe hat und nicht durch übergerissene Teerteilchen dunkelgefärbt sein darf, in eisernen Kästen ohne künstliche Kühlung der Kristallisation, die in 3—10 Tagen beendet ist, und trennt die ausgeschiedenen Naphtalinkristalle durch Abtropfenlassen von dem Öl. Dieses Öl enthält 25—35% Phenole und 5% Basen, die mit den beim Leichtöl fallenden Produkten derselben Art auf Karbolsäure bzw. Pyridinbasen weiterverarbeitet werden. Der Rest besteht aus indifferenten Kohlenwasserstoffen, die als flüssige Brennstoffe verwendet werden.

III. Das Schweröl ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits teilweise erstarrt infolge seines Gehaltes an Naphtalin und damit verwandten kristallisierbaren Substanzen. Der Anteil dieser festen Substanzen beträgt ca. 20%. Man scheidet das Schweröl in der Regel, ohne vorher die festen Bestandteile von den flüssigen zu trennen, durch fraktionierte Destillation in drei Gruppen: Karbolöl, das mit demjenigen des Leicht- und Mittelöls weiterverarbeitet wird, Naphtalinöl I, das beim Abkühlen fast reines

<sup>1)</sup> Kokerei u. Teerprodukte d. Steinkohle, Halle 1909, S. 62.



Naphtalin liefert und Naphtalinöl II, das nach Abscheidung des auskristallisierten, unreinen Naphtalins ca.  $60\,\%$  Öl hinterläßt. Dieser flüssige Teil enthält ca.  $25\,\%$  saure Öle, die ihn als Desinfektionsmittel wertvoll machen. Er ergibt gemischt

mit dem abgetropften Anthrazenöl das eigentliche Kreosotöl, das in besonderem Umfange zum Tränken der Eisenbahnschwellen dient.

IV. Der letzte und höchstsiedende Anteil ist das Anthrazen, ein thrazenöl, dessen wichtigster Bestandteil das Anthrazen, ein bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidendes, grünliches Kristallpulver, ist, welches ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Farbenfabrikation bildet. Der Gehalt an Rohanthrazen im Anthrazenöl beträgt 6—10 %. Das ablaufende Öl, welches einen Gehalt von 6 % an sauren Ölen aufweist, wird, wie beim Schweröl erwähnt, zum Tränken von Eisenbahnschwellen verwendet.

V. Das restierende Pech wird zur Dachpappenfabrikation, zum Wasserdichtmachen von Ziegeln und in besonderem Umfange zur Fabrikation von Briketts aus Steinkohlenstaub benutzt.

Die aus den einzelnen Fraktionen stammenden flüssigen Brennstoffe sollen im nachstehenden näher besprochen werden.

#### 2. Benzol.

Gewinnung. Außer bei der Verarbeitung des Leichtöls wird Benzol durch Auswaschen aus den Koksofengasen mittels geeigneter Teeröle, sogenannter Waschöle, gewonnen. Diese Waschvorrichtung schließt sich an die auf Seite 59 beschriebene Anlage zur Gewinnung von Teer und Ammoniak aus den Koksofengasen an.

Sie besteht in der Regel aus drei hintereinander geschalteten Hordenwäschern, die durch Waschöl berieselt werden. Das Öl absorbiert aus dem Gase das in diesem dampfförmig enthaltene Benzol und seine Homologen. Abb. 22 zeigt eine solche Anlage.

Das frische Waschöl wird auf den dritten der mit a bezeichneten Wäscher gepumpt, rieselt dem Gasstrom entgegen, indem es sich auf die ganze Fläche der Stabwascheinlagen verteilt, und sammelt sich in einer unterhalb des Wäschers befindlichen Grube. Von dort wird es auf den zweiten und dann auf den ersten Wäscher gepumpt. Das Gas tritt in den ersten Wäscher ein und verläßt die Apparatur nach dem dritten Wäscher, so daß das frische Gas mit dem am meisten angereicherten Öl zusammentrifft und im dritten Wäscher durch das frische Öl die letzten Benzolspuren ausgewaschen werden.

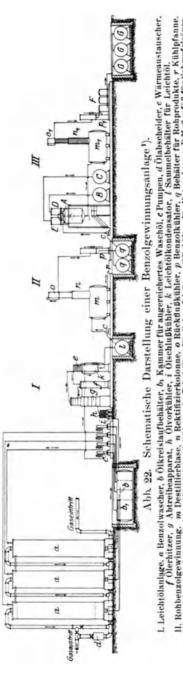
Nach Passieren der Wäscher wird das nunmehr mit Benzol gesättigte Öl durch Destillation regeneriert. Zu diesem Zwecke wird es aus der Kammer für angereichertes Waschöl b, durch den Wärmeaustauscher e und den Ölerhitzer f auf den Ab-

treiber q gefördert. In diesem wird das Waschöldurch und indirekten direkten Dampf von seinem Benzolgehalt befreit und fließt als regeneriertes Waschöl durch die beiden Kühler h und i wieder in den Sammelbehälter b zurück. Von hier aus beginnt es seinen Kreislauf aufs neue. Außer Benzol nimmt aber das Waschöl auch noch Naphtalin und teerige Bestandteile aus dem Gase auf. Anreicherung Hat diese einen gewissen Grad erreicht, so läßt seine Aufnahmefähigkeit für Benzol nach und es muß durch Umdestillieren wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Die den Abtreiber g verlassenden Dämpfe, die und Benzol seinen aus Homologen, aber zum Teil auch aus Naphtalin, Phenolen und höher siedenden Teerölen bestehen, werden im Kühler k verdichtet und als "Leichtöl" in Kessel lgesammelt. Das Leichtöl hat ungefähr folgende Zusammensetzung:

Benzol (bis100°) 50-65% Toluol (100-120°) 11% Xylol (120-150°) 9% Solventnaphta

 $(150-180^{\circ}) \cdot . \cdot 6\%$ Rückstand .  $\cdot 10-20\%$ 

Die Weiterverarbeitung des Leichtöls findet, wie im



Allgemeinen Teil, Tabelle 16 auseinandergesetzt, statt Es wird im Rektifizierapparat II, bestehend aus Destillierblase m, Rektifizierkolonne n und Rückflußkühler o, in Leichtbenzol und Schwerbenzol bzw. dessen Unterfraktionen, Rohbenzol I—V, zerlegt. Die Produkte gelangen durch Kühler p in die Lagerbehälter q. Von dort aus werden sie durch die Pumpe c auf den mit einem Rührwerk versehenen Wäscher A gefördert, in dem sie mit Lauge und Säure gewaschen werden. Eine nochmalige Rektifikation in III ergibt die in Tabelle 16 aufgeführten Endprodukte.

Die gleichen Produkte werden bei der Verarbeitung des Leichtöls aus der Teerdestillation erzielt, wie auf Seite 68 beschrieben, doch tritt die Menge des hierbei gewonnenen Benzols hinter der Produktion von Waschbenzol weit zurück. Die Menge des letzteren beträgt in Deutschland ca. 95% der Gesamtproduktion an 90er Benzol.

Die erste Anlage zur Benzolgewinnung durch Auswaschen von Kokereigasen wurde in Deutschland im Jahre 1887 von Brunk auf der Zeche Kaiserstuhl bei Dortmund aufgestellt.

Handelsbezeichnung und Zusammensetzung. Wie bereits aus der Tabelle 16 auf Seite 69 hervorgeht, kommt Benzol unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel. Diese Bezeichnungen richten sich nach den Siedegrenzen der betreffenden Erzeugnisse. welche zwischen 80 und 1950 liegen, da in diesen Handelsprodukten außer Benzol auch dessen Homologen vorhanden sind. Die chemisch rein dargestellten Kohlenwasserstoffe, die unter dem Namen Reinbenzol, auch 80/81er Benzol genannt, Reintoluol, Reinxylol in den Handel kommen, finden nur in der chemischen Industrie, nicht aber als Brennstoffe Verwertung.

Die Bezeichnungen, spez. Gewichte, Siedegrenzen und Entflammungspunkte der Handelsbenzole s. Tabelle 17.

Handelsbenzol I wird 90 er Benzol genannt, weil 90% bis 100% C überdestillieren. Handelsbenzol II wird 50 er genannt, weil 50% bis 100% C übergehen.

Über den Destillationsverlauf der einzelnen Handelsbenzole bestimmt in dem offiziellen Benzoldestillationsapparat siehe Tabelle 18 (nach Spilker).

Die spez. Gewichte der Handelsbenzole zeigen eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit, indem sie mit steigendem Siedepunkt zunächst fallen, dann wieder steigen. Die Ursache hierfür beruht auf dem Umstand, daß Toluol und Xylol ein geringeres spez. Gewicht haben wie Benzol, was sich natürlich auf diejenigen Handelsprodukte, deren Hauptteil aus Toluol und Xylol besteht überträgt.

Tabelle 17.

Bezeichnung	Spez. Gewicht	Es sollen überdestillieren	Flammpunkt
Handelsbenzol I, auch 90 er Benzol genannt. Handelsbenzol II, auch 50 er Benzol genannt. Handelsbenzol III, auch	0.880—0.883 0.875—0.877	90% bis 100° 50% ,, 100° 90% ,, 120°	ca. —15° —9.5°
gereinigtes Toluol ge- nannt	0.870—0.872	90% " 120°	+50
gereinigtes Xylol ge- nannt	0.8720.876	90% ,, 1450	<del>+</del> 21°
gereinigte Solvent- naphta I genannt Handelsbenzol VI, auch	0.8740.880	90% ,, 160°	+210
gereinigte Solvent- naphta II genannt . Handelsschwerbenzol	0.890 - 0.910 $0.920 - 0.945$	90% , 175° 90% , 190°	$^{+28^{0}}_{-47^{0}}$

Die Siedepunkte und spez. Gewichte der reinen Kohlenwasserstoffe sind für: Sdp. S.-G.

Reinbenzol . . . . 80— 81 ° C 0.883—0.885 Reintoluol . . . 109—110 ° C 0.870—0.871 Reinxylol . . . 136—140 ° C 0.867—0.869 Reincumol . . . 163—172 ° C 0.896—0.890

Der Anteil dieser reinen Verbindungen in den Handelsprodukten beträgt nach Spilker (siehe Tabelle 19).

Die chemischen und physikalischen Konstanten von 90er Rohbenzol und 90er gereinigtem Handelsbenzol als den wichtigsten, im Handel befindlichen Benzolen sind

ini Handel bernanchen benzolen sind.	90 er gereinigtes
$90\mathrm{er}\mathrm{Rohbenzol}$	Handelsbenzol
Farbe wasserhell bis gelblich	farblos, wasserhell
Spez. Gewicht 0.86—0.88	0.8800.883
Siedepunktanfang . 79—80°	810
Bis 100° destillieren 90—93%	90-93%
Erstarrungspunkt 10—12° unter Null	4—5° unter Null
Flammpunkt etwa 15° , ,	etwa $15^{\circ}$ ,, ,,
Heizwert, oberer ca. 10050 WE/kg	ca. 10050 WE/kg
" unterer ca. 9600 "	ca. 9600 "
Elementaranalyse $\left\{ egin{array}{ll} \mathrm{C}\ 90.0\% \\ \mathrm{H}\ 7.61\% \end{array} \right.$	91.5%
H 7.61%	7.8%
Schwefelgehalt im	70
Durchschnitt S $0.8\frac{0}{70}$	0.5%
Theoret. Luftbedarf	$10.2~\mathrm{cbm}$

Tabelle 18.

	Handels- benzol I	Handels- benzol II	Handels- benzol III	Handels- benzol IV	Handels- benzol V	Handels- benzol VI	Handels- schwer- benzol
SG., 15°	0.882	0.876	0.871	0.875	0.878	0.900	0.935
Sdp.	0/0	0/0	0/0	0/0	0,0	0/0	<sup>0</sup> / <sub>0</sub>
79—80°	0						_
850	48	0					
900	81	$\overset{\circ}{2}$			_		
$95^{\circ}$	88	$29^{-}$	_	_			
100°	91	51	0	_			
105°	_	70	11				_
110°	_	80	49				
$115^{0}$	_	88	79			_	
120°		92	90	0			
125°			_	12			_
130°	-		_	37	0	_	
135°				. 61	<b>2</b>		
140°				81	27		
145°			-	90	<b>57</b>	0	
150°	-	_			76	8	
155°	_				86	33	
160°					90	55	0
$165^{0}$		_	_		_	71	4
170°	· —				_	83	15
175°				_		90	38
180°	-			- 1			61
185°						_	<b>75</b>
190°	-						81
195°							90
200°							
$205^{0}$		-		-			

Tabelle 19.

Enthält	Handels- benzol I	Handels- benzol II	Handels- benzol III	Handels- benzol IV	Handels- benzol V	E Handels-	Handels- schwer- benzol
Benzol Toluol Xylol Cumol Neutrales Naphtalinöl	84 13 3 —	43 46 11 —	15 75 10 —	25 70 5	- 5 70 25 -	 35 60 5	- - 5 80 15

100 kg 90 er gereinigtes Handelsbenzol geben 27.88 cbm Benzoldampf. Die Aufnahmefähigkeit der Luft für Benzoldampf geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Der niedrige Entflammungspunkt verweist das Benzolin die Gefahrenklasse I (siehe Anhang). Der hohe Erstarrungspunkt hängt mit der Eigenschaft des reinen Benzols zusammen, bei 0° kristallinisch fest zu werden. Die Homologen des Benzols, wie Toluol, Xylol usw., haben diese Eigenschaft nicht, weshalb die höher siedenden Handelsbenzole, die reich an diesen Homologen sind, nicht so leicht erstarren.

Kältebeständigkeit. Die geringe Kältebeständigkeit macht das Benzol für viele Zwecke ungeeignet, z. B. als Treibmittel für Land- und Wasserfahrzeuge in der kalten Jahreszeit.

Man hilft sich damit, daß man entweder den Motor zunächst mit Benzin anläßt und erst, wenn der Benzolbehälter genügend warm geworden ist. auf Benzol um-

Tabelle 20.

Temperatur t ° C	Benzoldampf º/o Vol.	Benzol g in 1 cbm
-20	0.76	26.5
15	1.17	40.4
10	1.70	59.3
5	2.41	84.0
+0	3.33	116.1
5	4.49	156.5
10	5.95	207.5
15	7.75	270.2
20	9.95	346.9
25	12.62	440.0

Die Dampfspannung von reinem Benzol beträgt nach Young:

Temperatur ° C	mm Quecksilbersäule
<del>-10</del>	14.83
+0	26.54
10	45.43
20	74.66
30	118.24
40	181.08
50	268.97
60	388.58
70	547.40
80	753.62
90	1016.1
100	1344.3

schaltet, oder indem man Mischungen von Benzol mit anderen Kohlenwasserstoffen, die den Erstarrungspunkt des Benzols heruntersetzen, verwendet. Solche Mischungen werden z. B. durch Zusatz von Spiritus zum Benzol hergestellt. Der untere Heizwert eines solchen Gemisches, welches a% Spiritus und b% Benzol enthält, kann nach der Formel:

$$a \cdot 6480 + b \cdot 9600 \text{ WE/kg}$$

berechnet werden.

Nach Mitteilung von Mohr¹) eignet sich eine Mischung von Benzin, Spiritus und Benzol besonders gut für Motorenzwecke, weil sie bei  $-25\,^{\circ}$  noch kältebeständig ist und dabei sehr enge Siedegrenzen zwischen  $42-78\,^{\circ}$  aufweist. Diese Mischung soll

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, S. 1137.

ohne Änderung des Vergasers in Benzinmotoren verwertbar sein. Ihre Zusammensetzung ist durch Patent geschützt.

Zweckmäßiger als solche Zusätze von Kohlenwasserstoffen, die chemisch keine Verwandtschaft mit dem Benzol haben, erscheint die Beimischung von höher siedenden Homologen zum Benzol. Eine solche Mischung ist das

#### Autin,

welches von der Gewerkschaft Deutscher Kaiser in den Handel gebracht wird.

Dieser Brennstoff hat durch geeignete Zusammenstellung aus niedrig- und hochsiedenden Benzolkohlenwasserstoffen die Eigenschaft, daß er sowohl kältebeständig — Erstarrungspunkt 15°C unter Null — als auch leichtzündend ist. Die letztere Eigenschaft ermöglicht ein direktes Anlassen des Motors ohne Zuhilfenahme von Benzin.

Die chemischen und physikalischen Konstanten des Autins sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Spez. Gewicht . . 0.87 bei 15°C,

Flammpunkt . . unter Zimmertemperatur,

Siedeanalyse . . Anfang 78—80°,

Es destillieren bis  $100^{\circ}$  C 65-70%, bis  $160^{\circ}$  C 95%,

Elementary analyse C = 87.20; H = 9.10; O + N + S = 3.70%,

Luftbedarf . . . 10.1 cbm,

Heizwert . . . . 9800—9900 WE/kg.

Autin besteht aus Kohlenwasserstoffen, die einer chemischen Reinigung mittels Lauge und Säure unterzogen wurden, es enthält daher keine harzigen und teerigen Bestandteile mehr, die für den Motorenbetrieb so unangenehm sind.

Über diese Bestandteile hat Spilker¹) interessante Mitteilungen gemacht, welche für manche Mißerfolge bei dem Bestreben, möglichst billige Brennstoffe dem Motorenbetrieb zugänglich zu machen, Aufklärung bringen. Danach ist im Rohbenzol ein Körper vorhanden, der nach einiger Zeit sich polymerisiert und verharzt, das Zyklopentadien. Dieser Körper kann nur durch Auswaschen auf chemischem Wege mittels Alkalien und Säuren aus dem Rohbenzol entfernt werden, nicht aber durch Destillation.

Spilker, welcher Rohbenzole verschiedener Herkunft untersuchte, fand, daß frisch destilliertes Rohbenzol beim Verdunsten pro Kilogramm einen Rückstand von 0.2—2.2 g, im Mittel 0.64 g.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeit. 1901, S. 478.

hinterließ, der sich nach dreimonatigem Lagern des Benzols auf 0.4—5.4 g, im Mittel auf 1.86 g, steigerte.'

Im Motor bewirken diese harzigen Bestandteile Verstopfen der Düsen und Verschmieren von Ventilen und Zylinder, was zu unangenehmen Betriebsstörungen führt.

Die mannigfachen Benzolersatzmittel, welche außer Autin, das in dieser Beziehung ja einwandfrei ist, auf den Markt kommen, wie Ergin, Rapidin, Homogenol usw., müssen daher vor allem auf Abwesenheit dieser harzbildenden Substanzen untersucht werden, ehe man ihre Verwendung im Motor empfehlen kann.

Mit einigen Worten soll hier auch auf die durch den Krieg gezeitigten

#### **Ersatzmittel**

eingegangen werden. Etwas Neues, auch für die Zeit nach dem Kriege Wertvolles haben sie nicht gebracht. Es sind ausschließlich Mischungen bekannter und bewährter Treibmittel mit solchen Kohlenwasserstoffen, die sich für den Motoren-, insbesondere Automobilmotorenbetrieb nicht oder nur schlecht eignen. Dietrich¹), der sich mit der Untersuchung dieser Ersatzmittel eingehend beschäftigt hat, führt folgende Mischungen an:

- 1. Denaturierter Spiritus, Schwerbenzin, Benzol und Teeröl.
- 2. Schwerbenzine bis über 300° hinauf.
- 3. Schwerbenzin mit Zusatz von Äther.
- 4. Benzol, Benzin und Azeton gemischt.
- 5. Schwerbenzin, Motorspiritus und Rohazeton gemischt.
- 6. Rohbenzol mit Zusatz von Methylalkohol.
- 7. Motorspiritus, Azeton und Benzol.
- 8. Leichtes Teeröl und Schwerbenzin bzw. Spiritus gemischt.
- 9. Brennspiritus mit Benzol und Azeton gemischt.
- 10. Motorspiritus, in dem Naphtalin gelöst war.

Die in diesen Mischungen vorkommenden Brennstoffe Methylalkohol, Azeton und Äther werden an anderen Stellen dieses Buches nicht behandelt. Methylalkohol und Azeton werden bei der trockenen Destillation von Holz gewonnen. Es sind wie der Spiritus (siehe S. 128) stark sauerstoffhaltige Produkte von verhältnismäßig geringem Heizwert, aber nach ihrem Siedepunkt — Methylalkohol 66°, Azeton 56° — zum Motorenbetrieb nicht ungeeignet. Da sie ein wertvolles Ausgangsmaterial für die chemische

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Die Unterscheidung und Prüfung der leichten Motorbetriebsstoffe und ihrer Kriegsersatzmittel. Berlin 1916, Verlag des Mitteleuropäischen Motorwagen-Vereins.

Industrie darstellen und nur in geringen Mengen gewonnen werden, kommt ihre Verwendung als Motorentreibmittel nur in Ausnahmefällen in Frage. Äther kann wegen seines hohen Preises nur in kleinen Mengen den Treibmitteln zugesetzt werden, um eine leichtere Zündung schwerflüchtiger Produkte zu erzielen.

Infolge des großen Bedarfs an Benzol für Kraftfahrzeuge in der Nachkriegszeit, welcher zur Zeit nicht mehr aus der inländischen Produktion gedeckt werden kann, hat sich wiederum das Bedürfnis nach Streckungsmitteln geltend gemacht. Als solche haben sich besonders Spiritus und Tetralin bewährt.

Unter dem Namen Reichskraftstoff (Tetralitbenzol) sind 2 Mischungen im Handel, die folgende Zusammensetzung aufweisen:

					I	11
Benzol .					<b>5</b> 0	<b>57</b>
Tetralin					25	9
Spiritus					25	34

Tetralin ist durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff verflüssigtes Naphtalin, hergestellt von der Tetralin-G. m. b. H. in Roßlau (Elbe).

Die chemische Bezeichnung ist Tetrahydronaphtalin  $\mathrm{C_6~H_{12}}$ . Siedepunkt 205°. Spez. Gewicht (15°) 0.975. Es dient hauptsächlich als Lösungsmittel und Ersatz für das teure Terpentinöl. Stockpunkt -30°, Flammpunkt 78°; Heizwert 11 600 WE.

#### 3. Teeröl.

Gewinnung und Produktion. Die höher siedenden Anteile des Steinkohlenteers, wie sie im Mittel-, Schwer- und Anthrazenöl (siehe Seite 66) enthalten sind, kommen unter dem Sammelnamen Teeröle in den Handel. Der Verkauf fast der ganzen deutschen Produktion dieser Öle liegt in den Händen der Deutschen Teerprodukten-Vereinigung Essen-Ruhr¹). Die Erzeugung dieser Teeröle ist mit der zunehmenden Einführung der Destillationsöfen in den Kokereibetrieb und durch Verbesserungen in der Teerdestillation (das Ausbringen von Teeröl aus Teer beträgt ca. 35 %) gewaltig gewachsen, wie nachstehende Aufstellung zeigt. Die Erzeugung betrug im Jahre:

1907	260000	tons
1908	280 000	

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Seit 1915 Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse G. m. b. H., Essen.

```
1909 300 000 tons
1910 350 000 ,,
1911 400 000 ,,
1912 500 000 ,, (geschätzt).
```

Mit diesen Mengen steht das Teeröl an der Spitze aller in Deutschland selbst gewonnenen flüssigen Brennstoffe. Es hat vor den verschiedenen Teersorten den Vorteil, daß es als Destillat jederzeit in gleichbleibender Qualität hergestellt werden kann.

Zusammensetzung. Im wesentlichen ist das Teeröl mit dem auf Seite 70 erwähnten Kreosotöl identisch; jedoch wird die Fabrikation des als Brennstoff in den Handel gelangenden Anteils dieses Öls so geleitet, daß es bestimmten Ansprüchen genügt.

Eine erhebliche Beeinflussung der Beschaffenheit des Teeröls wird durch den wechselnden Naphtalingehalt hervorgerufen. An und für sich ist ja der Naphtalingehalt des Teeröls (mag es nun als Brennstoff für Motoren oder für Heizzwecke gebraucht werden) ohne störenden Einfluß auf seine Verwendungsfähigkeit. Er macht sich nur dadurch unangenehm bemerkbar, daß bei höherem Naphtalingehalt Ausscheidungen dieses Körpers bei niedriger Temperatur erfolgen.

Die Schwankungen im Naphtalingehalt werden dadurch hervorgerufen, daß in den Teerdestillationen die Abscheidung des Naphtalins aus den Ölen durch Auskristallisation in großen Kästen bei Lufttemperatur stattfindet. Infolgedessen bleibt während der heißen Jahreszeit mehr Naphtalin in den Ölen gelöst als im Winter. Diesem Umstande muß der Verbraucher dadurch Rechnung tragen, daß er in der kalten Jahreszeit für ein genügendes Anwärmen des Öles sorgt.

Lieferungsbedingungen. Während des Krieges wurde alles Teeröl beschlagnahmt und dem freien Handel entzogen. Vor dem Kriege lieferte die Deutsche Teerprodukten-Vereinigung zu folgenden Bedingungen:

Die Deutsche Teerprodukten-Vereinigung verpflichtet sich bei Lieferungen von Teeröl zum Betriebe von Dieselmotoren ein Produkt zu liefern, das bei gewöhnlicher Temperatur, also ca. 15°C, gut flüssig ist. Bei Abkühlung des Öls auf 8°C und ruhiger Lagerung bei dieser Temperatur, während einer halben Stunde, dürfen sich keine größeren Ausscheidungen bilden. Sollen die Öle zu Heizzwecken dienen, so ist die Bedingung betr. des Ausscheidens von Naphtalin nicht so streng. Die übrigen Bedingungen für Lieferung von Teeröl zum Betriebe in Dieselmotoren lauten:

Die Teeröle dürfen nicht mehr als  $0.2\,\%$  feste, in Xylol unlösliche Bestandteile enthalten. Der Gehalt an unverbrennlichen Bestandteilen soll  $0.05\,\%$  nicht übersteigen.

Der Wassergehalt darf 1% nicht übersteigen.

Der Verkokungsrückstand darf nicht mehr als 3% betragen.

Bei der Siede an alyse sollen bis  $300\,^{\rm o}{\rm C}$  mindestens 60 Volumprozente des Öles überdestillieren.

Der untere Heizwert soll nicht weniger als 8800 WE in 1 kg betragen.

Der Flammpunkt, im offenen Tiegel bestimmt nach der von Holde angegebenen Methode für Schmieröle, darf nicht unter 65° liegen.

Sollten sich während des Transportes, infolge Abkühlung des Öles im Wagen, Ausscheidungen gebildet haben, so werden dieselben mit den jeweils zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln zur Auflösung gebracht. Rückstände, welche, bei sachgemäßer Behandlung, nicht aufgelöst werden können, werden von der gelieferten Menge in Abzug gebracht. Die neuesten Lieferungsbedingungen, rückwirkend vom 3. 4. 1920, sind folgende:

Das Öl muß ein reines Teerdestillat sein, frei von irgendwelchen Zusätzen (Pech usw.) und darf nicht mehr als  $0.3\,\%$  feste in Xylol unlösliche Bestandteile enthalten.

Der Aschegehalt darf 0.05% nicht übersteigen.

Das spez. Gewicht muß innerhalb der Grenzen 1.0 und 1.1 liegen.

Der Wassergehalt soll 1% nicht übersteigen.

Der Verkokungsrückstand darf nicht mehr als 3—3.5 % betragen.

Bei der Siede<br/>analyse sollen bis  $350\,^{\rm o}$  mindestens 75 Volumen<br/>prozente überdestillieren.

Der untere Heizwert muß mindestens 8800 WE betragen. Der Flammpunkt soll nicht unter 65°C liegen (im offenen Tiegel bestimmt).

Bei 15°C muß das Öl noch gut flüssig sein und bei 8°C dürfen noch keine Ausscheidungen (Naphtalin) stattfinden.

In diesen Lieferungsbedingungen sind bereits die charakteristischen Eigenschaften des Teeröls gekennzeichnet. Die dort nicht berücksichtigten Punkte sollen im folgenden erörtert werden.

Besondere Eigenschaften. Ein besonderes Merkmal des Teeröls ist sein sauerer Charakter, der durch die Anwesenheit von Kresolen bedingt ist. Die Kresole sind die Homologen der Phenole (Karbolsäure) und wie diese als kräftige Desinfektionsmittel geschätzt. Ihrem chemischen Charakter nach sind sie zwar keine eigentlichen Säuren, zeigen aber doch stark saure Eigenschaften, die sich z. B. dadurch äußern, daß sie mit Alkalien Salze bilden.

Diese sauren Eigenschaften der Kresole werden im Teeröl dadurch gemildert, daß sie nur einen verhältnismäßig geringen Anteil derselben (6—12%) ausmachen, während der Rest aus indifferenten Kohlenwasserstoffen besteht.

Immerhin dürfen gewisse Vorsichtsmaßregeln bei der Verwendung von Teeröl nicht außer acht gelassen werden.

Diese erstrecken sich lediglich auf das Material solcher Maschinen- oder Brennerteile, wie Ventile, Pumpen und Düsen, bei denen auch eine geringe Abnutzung des Materials nachteilig ist. Solche Teile dürfen nicht aus Kupfer oder Zink oder deren Legierungen hergestellt werden, sondern zweckmäßig aus Nickel,

25 prozentigem Nickelstahl oder aus einem anderen säurebeständigen Spezialeisen.

Für die Herstellung von Rohrleitungen und Vorratsbehältern von den üblichen Materialien abzugehen, liegt kein Grund vor. Wohl aber muß bei der Auswahl von Dichtungsmaterial für diese

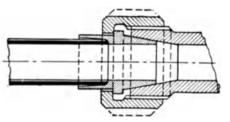


Abb. 23. Metallische Konusdichtung (aus Sußmann: Ölfeuerung).

eine gewisse Vorsicht herrschen. Das Teeröl übt auf die meisten Stoffe vegetabilischer Abkunft und Zusammensetzung einen zersetzenden Einfluß aus. Dichtungen aus solchem Material werden daher nach einiger Zeit zerstört. Sußmann¹), welcher diese Fragen eingehend studiert hat, rät von jedem nicht metallischen Dichtungsmittel ab und schlägt vor, Aufbewahrungsbehälter, sofern autogene Schweißung nicht möglich ist, durch dünnes Kupferblech zu dichten. Zur Verbindung der einzelnen Rohre schlägt er Metallkonusdichtung wie Abb. 23 vor.

Als nachgiebige Verbindung soll sich nach demselben Autor aus einer ganzen Reihe sog. "Metallschläuche" nur der aus reinem Metall ohne Gummi- usw. Zwischenlage bestehende Metallschlauch der "Deutschen Waffen- und Munitionsfabriken Karlsruhe" bewährt haben. Die Deutsche Teerprodukten-Vereinigung empfiehlt als Dichtungsmaterial für Ölleitungen Pappdeckel oder Asbest in Leim getränkt. Nach Erfahrungen des Verfassers erhält man

<sup>1)</sup> Ölfeuerung für Lokomotiven. Berlin: Julius Springer 1912, S. 48. Schmitz-Follmann, Flüssige Brennst., 3. Aufl.

brauchbares Dichtungsmaterial, wenn man das Leinöl im gewöhnlichen Mennigekitt durch reines Glyzerin ersetzt.

Ein weiterer Punkt, der bei der Verwendung von Teeröl berücksichtigt werden muß, ist sein Naphtalingehalt, auf den schon eingangs hingewiesen wurde. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen. daß bei starker, plötzlich einsetzender Winterkälte größere Ausscheidungen auftreten. In solchen Fällen hört man wohl die Äußerung, das Teeröl enthalte so viel Schmutz, daß es als Brennstoff ganz unbrauchbar sei. Der vermeintliche Schmutz ist natürlich nichts anderes als auskristallisiertes Naphtalin, ein wertvolles Heizmaterial, das durch Erwärmung und kräftiges Umrühren wieder in Lösung gebracht werden kann. Schwieriger ist schon die Lage, wenn das auskristallisierte Naphtalin erst bemerkt wird. wenn der größte Teil des überstehenden Öles bereits verbraucht ist; dann müßte schon eine Erwärmung auf höhere Temperatur stattfinden, um das Naphtalin zu schmelzen. Am besten bewahrt man solche Naphtalinausscheidungen auf und setzt sie während der Sommerzeit, wenn das Teeröl infolge der höheren Temperatur für Naphtalin aufnahmefähiger ist, frischem Teeröl nach und nach zu.

Um nun mit Teeröl zu jeder Jahreszeit einen einwandfreien Betrieb zu sichern, genügt die Befolgung gewisser Vorschriften bei Transport und Lagerung, deren Grundzüge von der Deutschen Teerprodukten-Vereinigung ausgearbeitet wurden.

Transport und Lagerung. Am bequemsten lassen sich diese Anordnungen durchführen, wenn der Bezug des Teeröls in Kesselwagen geschieht. Abgesehen von den sonstigen Vorteilen hat der Bezug in Kesselwagen noch den Vorzug, der billigste Transport zu sein. Bei Versand in Kesselwagen wird die Fracht nur nach dem Nettogewicht des Öls berechnet, während beim Versand in Fässern noch 20—30% für die Fracht der Umhüllung hinzukommen. Weitere Kosten, die beim Faßversand entstehen, sind 1):

	für Eisenfässer	für Holzfässer
Leihgebühr	0.30 Mk.	<u> </u>
Miete bei Benutzung der Fässer von mehr als	2.— Mk. für jeden	_
vier Wochen	und Faß	
Füllgebühr	0.30 Mk.	0.30 Mk.
Rückfracht	la.30% d.Gesamtfracht	01.20% d.Gesamtfracht
Bezahlung des Faßwertes	—	zur Zeit 6.— Mk.
Bei Rücksendung der Fässer	<del></del>	0.60 bis 1.— Mk.
Abnutzungsgebühr	l —	je nach Zustand
Reparaturkosten		müssen v. Abnehmer
***************************************		getragen werden

<sup>1)</sup> Es liegen die Verhältnisse der Zeit vor dem Kriege zugrunde.

Rechnet man diese Posten zusammen, so kommt man zu dem Resultat, daß bei dem verhältnismäßig niedrigen Preise des Teeröls der Faßbezug die Ware um 30-50% des Wertes verteuert.

Die Kesselwagen haben einen Inhalt von ca. 15 000 Kilo und sind mit einem Ablaufstutzen (100 mm l. W.) sowie einer Heizvorrichtung (Absperrhahn l. W. 25 mm, entsprechend den Vorschriften der Staatseisenbahn) versehen.

Die Heizvorrichtung hat den Zweck, die Naphtalinabscheidungen, die sich bei längerem Transport in der Winterkälte bilden, und die sich am Boden des Kessels ansammeln, wieder zu verflüssigen und dadurch ein restloses Entleeren des Wagens zu ermöglichen. Die Anwärmung kann z. B. geschehen auf der

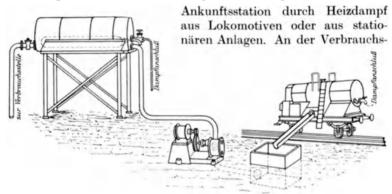


Abb. 24. Einrichtung zur Entleerung von Kesselwagen.

stelle müssen Vorratsbehälter vorhanden sein, um eine ganze Waggonladung aufzunehmen, bzw. kann die Ladung, wenn an einem Orte mehrere kleinere Verbraucher wohnen, durch Straßentankwagen an diese verteilt werden.

Sehr geeignet als Lagerbehälter sind gebrauchte Dampfkessel, die man nach Entfernung der Flammrohre öldicht verschließt und deren Lagerung entweder erhöht oder unter Flur erfolgen kann.

Bei Lagerung unter Flur erfolgt der Ablauf direkt vom Kesselwagen durch eine Rohrleitung, Holz- oder Blechrinne in den in der Nähe des Bahngeleises gelagerten Vorratsbehälter. Aus diesem wird das Öl mit Hilfe von Druckluft oder einer Ölpumpe den Verbrauchsstellen zugeführt.

Beim erhöhten Lagern ist die Zwischenschaltung eines Sammelbehälters von ca. 1—2 cbm Inhalt zu empfehlen, dem das Öl durch eine Blechrinne von dem Kesselwagen zufließt und aus dem es durch Rohrleitung und Pumpe in den Vorratsbehälter gedrückt

wird. Von dort aus läuft es den Verbrauchsstellen selbsttätig zu. Eine solche Anlage ist in Abb. 24 schematisch dargestellt.

Es empfiehlt sich auch, den Vorratsbehälter mit einer Heizschlange zu versehen. Ist kein Heizdampf vorhanden, so benutzt man zweckmäßig warmes Wasser zum Anwärmen der Heizschlange. Hierzu eignet sich bei Motorenanlagen besonders das mit ca.  $60^{\,0}$  abfließende Kühlwasser, auch kann man die heißen Auspuffgase an dem Behälter vorbeistreichen lassen. Bei Heizanlagen baut man in den Fuchs ein Röhrenbündel ein, in dem man heißes Wasser kostenlos erzeugen kann.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, wie Schwierigkeiten, die sich beim Gebrauch eines Brennstoffes in der Praxis ergeben können, durch sachgemäße Behandlung desselben leicht behoben werden können. Da das Teeröl bei der Größe seiner Produktion berufen ist, eine große Rolle in der Versorgung Deutschlands mit flüssigen Brennstoffen zu spielen, erschien es angezeigt, auf diese Umstände besonders einzugehen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Teeröls gibt nachstehende Tabelle wieder:

Farbe: grünbraun bis dunkelbraun,

Geruch: kräftig nach Teer,

Spez. Gewicht: 1.0—1.1, im Mittel 1.04—1.06,

Flammpunkt: nicht unter  $65\,^{\circ}$  C (Gefahrenklasse III), meist  $75\,$ 

bis  $85^{\circ}$ ,

Zähflüssigkeit: bei gewöhnlicher Temperatur dünnflüssig,

Englergrade bei 20° 50° 70° 1.38 1.15 1.04.

Siedeanalyse: bis  $350\,^{\rm o}\,{\rm C}$  sollen mindestens 75 Volumenprozent

überdestillieren,

Wassergehalt: nicht über 1%, Schwefelgehalt: ca. 0.3—0.7%,

Schmutzgehalt (bzw. in Xylol unlösliches): nicht über 0.3%,

Aschengehalt: nicht über 0.05%,

Unterer Heizwert: 8800—9200 WE/kg,

Elementaranalyse: C 90.0%, H 7.0% (im Mittel),

Luftbedarf: ca. 10 cbm pro Kilogramm,

Spez. Wärme: ca. 0.6.

Das Teeröl ist der einzige, in größeren Mengen in den Handel kommende flüssige Brennstoff, dessen spez. Gewicht über 1 liegt. Dies ist besonders wertvoll für die Aufbewahrung auf Schiffen, da im Falle eines Brandes die Flammen durch Überlagerung von Wasser leicht erstickt werden können. Was die Bedeutung der chemischen Eigenschaften des Teeröls für die Verbrennung anbetrifft, so ist bereits beim Kapitel Teer der fundamentale Unterschied zwischen den kettenförmig und den ringförmig gegliederten Kohlenwasserstoffen auseinandergesetzt worden. Das Teeröl gehört seiner Abstammung nach zu den letzteren.

## 4. Naphtalin.

Das Naphtalin ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>,



der bei der trockenen Destillation der Steinkohle entsteht, und zwar in um so größerer Menge, je höher die Temperatur ist, bei der die Kohle destilliert wird.

Es ist einer der wenigen im Steinkohlenteer vorkommenden Kohlenwasserstoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Der Anteil des Naphtalins im Steinkohlenteer beträgt 5-10%, es befindet sich darin in gelöstem Zustande.

Gewinnung. Man gewinnt das Naphtalin aus den Teerdestillaten durch mehrtägiges Stehenlassen der naphtalinhaltigen Fraktionen in großen Kästen bei gewöhnlicher Temperatur. Das auskristallisierte Gut wird durch Abtropfenlassen auf gelochten Siebböden zunächst von dem größten Teil des anhaftenden Öls getrennt. Weitere Reinigung findet durch Destillation, Waschung mit Alkalien und Säuren und zuletzt durch warmes Pressen in Zylinderpressen statt.

Eigenschaften. Das Naphtalin kristallisiert in großen farblosen, rhombischen Blättchen, die bei 79° schmelzen, ein spez. Gewicht von 1.15 haben und bei 218° sieden. Charakteristisch für Naphtalin ist seine große Flüchtigkeit, weshalb es auch in fast allen Fraktionen des Steinkohlenteers auftritt.

Über die Dampfspannung des Naphtalins siehe Tabelle 21. Diese im Vergleich zu anderen flüssigen Brennstoffen unverhältnismäßig hohe Dampfspannung ist für die Verbrennung im Motor sehr günstig, da sich um die fein zerstäubten, flüssigen Naphtalinteilchen Schleier von Dämpfen bilden, die die Zündung leicht übertragen. Die Bedingung für schnelle Entflammung der Gesamtladung liegt also sehr günstig, so daß eine rußfreie Verbrennung leicht erzielt wird.

to to	Dampfspannung in mm Quecksilber	entsprechend Gramm in 100 cbm Luft
0	0.022	13.7
5	0.034	22.4
10	0.047	32.3
15	0.062	43.5
20	0.080	56.3
30	0.135	90.4
40	0.32	191.0
50	0.81	476
60	1.83	1104
70	3.65	2405
80	7.40	4342
90	12.6	6950
100	18.5	10122

Tabelle 21.

Um als Brennmaterial Verwendung zu finden, muß das Naphtalin zunächst auf mindestens  $80^{\,0}$  erwärmt werden. Es geht bei dieser Temperatur in den flüssigen Aggregatzustand über und verhält sich dann wie jeder andere flüssige Brennstoff. Seine physikalischen und chemischen Konstanten sind:

Spez. Gewicht 1.15, Flammpunkt 80°C, Siedepunkt 216.5—218.5°, Unterer Heizwert 9600 WE/kg, Elementaranalyse C 93.75%; H 6.25%, Luftbedarf 10 cbm pro 1 kg Naphtalin.

Die Produktion an Naphtalin beträgt ca. 50000 tons jährlich.

Drittes Kapitel.

## Der Braunkohlenteer und seine Verarbeitungsprodukte.

## I. Der Braunkohlenteer.

## 1. Die Gewinnung des Braunkohlenteers.

Ausgangsmaterial. Der Braunkohlenteer wird als Hauptprodukt bei der trockenen Destillation von Braunkohle gewonnen, im Gegensatz zum Steinkohlenteer, der als Nebenprodukt fällt. Die Industrie der Braunkohlendestillation, Schwelerei genannt, hat in Deutschland ihren Sitz im sächsisch-thüringischen Braunkohlenbezirk.

Die in der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie zur Schwelerei verwendete Braunkohle muß bestimmte Eigenschaften aufweisen, um für diesen Zweck geeignet zu sein.

Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Braunkohle durch einen hohen Gehalt an Bitumen und wird mit dieser zusammen,

in wechselnden Lagen sich deutlich abhebend, gefunden. Man bezeichnet sie zum Unterschied von der Feuerkohle als Schwelkohle.

Beide Kohlensorten sind durchVermoderung von Pflanzen unter Luftabschluß entstanden, und zwar die Feuerkohle aus der Holzsubstanz, während die Schwelkohle durch das zusammengeschwemmte Harz und die fettreichen Früchte der Bäume gebildet wurde.

Die reinste Schwelkohle, der sogenannte Pyropissit, ist von weißer Farbe, wird aber ietzt nicht mehr gefunden. Die in der Gegenwart zur Verarbeitung gelangende Schwelkohle hat eine gelbe bis hellgelbe Farbe, ein spez. Gewicht von 0.9-1.1 und zeigt einen fettigen Glanz, wenn sie mit einem glatten Gegenstand gerieben wird. Sie schmilzt bei 150-200° und ist infolge dieser Eigenschaft für Feuerungszwecke vollständig brauchbar. Beim Anzünden brennt sie mit stark rußender Flamme.

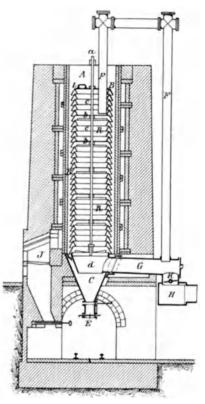


Abb. 25. Schwelzylinder (nach Scheithauer).

Der Bitumengehalt der Schwelkohle beträgt 5-15% und darüber und kann ihr durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln entzogen werden. Die Teerausbeute beträgt 7-10%.

Die Verschwelung der Kohle findet in stehenden Retorten, auch Schwelzylinder genannt, statt, von denen Abb. 25 einen Schnitt der gebräuchlichsten Type darstellt.

Im Innern eines zylindrischen Schachtofens aus Schamottesteinen, der auch Raum für die Feuerzüge der Heizvorrichtung bietet, ist ein System von senkrecht übereinanderliegenden, abgeschrägten gußeisernen Ringen, die voneinander regelmäßige Abstände haben, eingesetzt. Das System zeigt im Querschnitt eine jalousieartige Anordnung.

Zwischen diesem System von Ringen, Glocken genannt, und der inneren Ofenwand bleibt ein Raum von 8—10 cm frei, der eigentliche Schwelraum B, der die Schwelkohle aufnimmt. Die Ringe selbst umschließen einen zylindrischen Raum R, der durch die jalousieartigen Öffnungen mit dem Schwelraum B in Verbindung steht.

Unten läuft der Ofen in einen Konus C aus und mündet in einen eisernen Kasten E, der oben und unten durch Schieber verschlossen werden kann, und der zur Aufnahme der ausgeschwelten Kohle dient.

Die Beheizung des Schwelofens erfolgt von J aus durch eine kombinierte Kohlen- und Gasfeuerung. Als Heizgas findet das von Teerdämpfen befreite Schwelgas Verwendung. Die Flamme geht durch die rings um den Schwelraum B eingebauten senkrechten Feuerzüge hoch und bringt diesen Raum auf eine Temperatur von 400-650 °C.

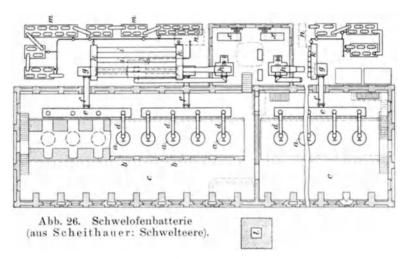
Die Füllung des Ofens geschieht, indem Kohle auf den sogenannten Glockenhut, der den innern, durch die Glocken gebildeten Raum nach oben abschließt, aufgeschüttet wird. Auf dem Wege nach unten wird die Kohle zunächst von Wasser, dann in den heißeren Teilen des Ofens von ihrem Gehalt an Bitumen befreit. Der ausgegarte Koks, Grude genannt, wird unten abgezogen.

Die Schwelgase sammeln sich in R und werden von dort durch die Rohrleitungen F und G zur Vorlage H bzw. zur Kondensationslage weitergeführt. Die Bewegung der Schwelgase geschieht durch einen zwischen Ofen und Kondensation eingebauten Flügelexhaustor oder Körtingschen Luftsauger.

Die Kondensation der im Gase enthaltenen Wasser- und Teerdämpfe findet ausschließlich durch Luftkühlung zunächst in einem System von liegenden, dann in einem System von auf Kasten stehenden schmiedeeisernen Rohren mit dünnen Wandungen statt. Von hier aus gelangen die Kondensate in eine Sammelgrube, wo sich der Teer von dem spezifisch schwereren Wasser scheidet. In der Regel sind 10 oder 12 solcher Schwelöfen zu einer Batterie mit gemeinsamer Kondensation vereinigt. Abb. 26 zeigt den Grundriß einer solchen Batterie, in welchem a die Schwelöfen, b die Feuerung, e die Vorlage, i die liegende und m die stehende Kondensation bedeuten. H ist der Flügelexhaustor und n die Sammelgrube.

## 2. Die Eigenschaften des Braunkohlenteers.

Der Braunkohlenteer findet wegen seiner wertvollen Bestandteile direkt keine Verwertung, sondern wird immer durch De-



stillation weiterverarbeitet. Er hat eine gelblich- bis dunkelbraune Farbe und bei gewöhnlicher Temperatur eine butterartige Konsistenz. Sein spez. Gewicht, bei 35°R bestimmt, schwankt zwischen 0.850 bis 0.910. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 25° und 35° und darüber.

Seinem chemischen Charakter nach besteht der Braunkohlenteer im Gegensatz zum Steinkohlenteer hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe. Daneben sind anwesend aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzolabkömmlinge), sauerstoffhaltige Körper, wie Phenol, Kresol usw., Basen und Schwefelverbindungen.

Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe bestehen aus gesättigten und ungesättigten Verbindungen, von denen die letzteren durch ihren höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt charakterisiert sind. Die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist um so größer, je höher die Temperatur beim Schwelen war.

Die chemischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe sind bereits beim Erdöl eingehend erörtert worden. Es sei hier nur nochmals darauf hingewiesen, daß sie sich gegenüber den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, welche den Hauptbestandteil des Steinkohlenteers ausmachen, durch erheblich höheren Wasserstoffgehalt und daher auch durch leichtere Zündfähigkeit auszeichnen.

Die im Schwelteer enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe rühren im wesentlichen von der sekundären Zersetzung der Paraffinkohlenwasserstoffe durch die Einwirkung der hocherhitzten Schachtwände her. Ihre Menge ist nicht sehr groß. Außer Benzol und seinen Homologen ist vornehmlich Naphtalin vorhanden, das sich infolge seiner Flüchtigkeit besonders in den leichtsiedenden Destillaten wiederfindet. Das Solaröl weist davon einen Gehalt von 1-2% auf. Auch hydroaromatische Körper, ähnlich den im russischen Erdöl enthaltenen Naphtenen, kommen in erheblicher Menge vor.

Größer,  $10-15\,\%$ , ist der Anteil an Phenolen, die durch Behandlung mit Natronlauge aus dem Teer entfernt werden müssen, während die in sehr geringer Menge,  $^{1}/_{4}\,\%$ , anwesenden Basen durch Behandlung mit Schwefelsäure beseitigt werden.

Der Schwefelgehalt des Teers beträgt  $\frac{1}{2}-1\frac{1}{2}\frac{0}{0}$ .

Die weitere Zusammensetzung der Braunkohlenschwelteere geht aus folgender Übersicht hervor<sup>1</sup>):

	Teer I mittlere Sorte	Teer II gute Sorte	Teer III schlechte Sorte
Spez. Gewicht	0.886	0.867	0.917
Siedebeginn	1300	$190^{0}$	$174^{0}$
Rohöl <sup>2</sup> )	37.5%	30%	24.1%
Paraffinmasse	<b>55.5</b> %	63%	68.9%
Kreosot im Rohöl	15.0%	11.0%	19.5%
Kreosot in der Paraffinmasse .	6.0%	9.0%	7.0%
Paraffingehalt, gesamt	10.2%	14.7%	12.5%
Schmelzpunkt des Paraffins	$46.7^{\rm o}$ C	51.0° C	$52.7^{\rm o}$ C

<sup>1)</sup> Gräfe, E.: Labor.-Buch f. d. Braunkohlenteerindustrie. 1908.

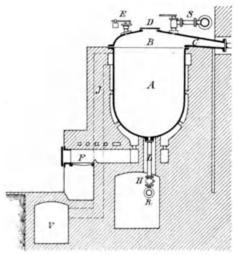
 $<sup>^2)</sup>$  Unter Rohöl versteht man die Teerfraktion, die bei  $0^{\,0}$ noch nicht erstarrt.

# II. Die Verarbeitungsprodukte des Braunkohlenteers.

## 1. Methoden der Verarbeitung.

Die Verarbeitung des Braunkohlenteers¹) erfolgt in ähnlicher Weise wie die des Steinkohlenteers durch fraktionierte Destillation, und zwar entweder unter atmosphärischem Druck oder im luftverdünnten Raum. Die letztere, rationellere Methode ist bei

größeren Destillationsanlagen bereits durchgehend eingeführt und soll im nachstehenden näher beschrieben werden. Abb. 27 zeigt eine gußeiserne Blase für Vakuumdestillation. A ist die eigentliche Blase, die nach oben durch den Deckel B abgeschlossen ist. Die Destillate entweichen durch den Rüssel C. der mit einer Kühlvorlage verbunden Der Destillationsrückstand kann durch das am Grunde der Blase gelassen werden.



angebrachte Rohr L ab- Abb. 27. Braunkohlenteer-Destillationsblase gelassen werden. (nach Scheithauer).

Die Feuerung der Blase liegt bei F, von wo die Feuergase durch Schlitze zur Blase ziehen und deren Wandung umstreichen.

Die Füllung der Blase geschieht durch die Fülleitung S unter Zuhilfenahme des Vakuums. Eine Blase faßt 20—25 dz Teer, die in ca. 10 Stunden abdestilliert sind. In der Regel wird eine Anzahl Destillationsblasen, 6—15 Stück, durch gemeinsame Ummauerung zu einem Blasenklotz vereinigt.

Abb. 28 zeigt den Grundriß, Abb. 29 den Aufriß einer solchen Destillationsanlage. Es bedeuten A die Blase, B deren Rüssel,

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Als solcher wird der Braunkohlenschwelteer weder zu Heizzwecken noch als Treiböl benutzt.

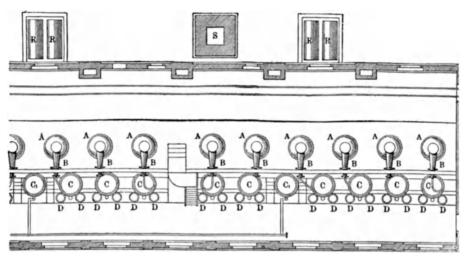


Abb. 28. Braunkohlenteer-Destillationsanlage, Grundriß (aus Scheithauer: Schwelteere).

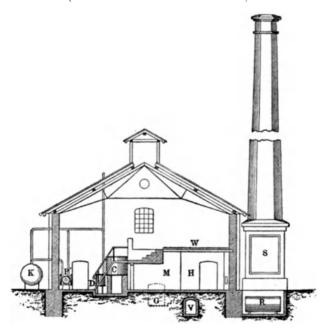


Abb. 29. Braunkohlenteer-Destillationsanlage, Aufriß (aus Scheithauer: Schwelteere).

 ${\cal C}$ das Kühlgefäß,  ${\cal D}$  Vorlagen,  ${\cal P}$  die Luftpumpe zum Evakuieren der Apparatur.

Die ganze Anordnung ist ähnlich wie bei der Steinkohlendestillation, nur bildet der Destillationsrückstand nicht wie das Pech des Steinkohlenteers eine marktfertige Ware, sondern wird in besonderen Blasen bis auf Koks abdestilliert.

Die Hauptprodukte der Braunkohlenteerdestillation sind Rohöl (ca. 33 %) und Paraffinmasse A (ca. 60 %). Die zuletzt überdestillierenden Anteile, Paraffinschmiere ca. 2 % und rote Produkte ca. 1 %, haben keine Bedeutung und werden teils direkt verkauft, teils dem Teer vor der Destillation wieder zugesetzt.

Rohöl und Paraffinmasse A werden durch wiederholte Destillationen, chemische Reinigung und Abscheidung von Paraffin weiter verarbeitet auf Paraffin und möglichst paraffinfreie Öle als Endprodukte.

Übersicht über die Verarbeitungsprodukte. Den Arbeitsgang zeigt das nachstehende, von Scheithauer aufgestellte Schema.

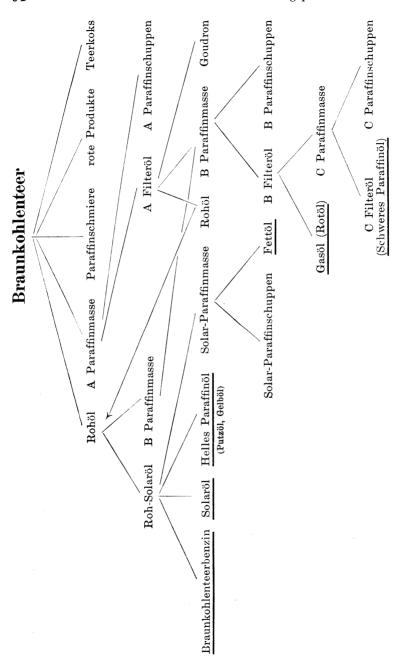
Diejenigen Produkte, die als flüssige Brennstoffe Verwendung finden, sind durch Unterstreichen gekennzeichnet. Nur diese sollen im nachstehenden besprochen werden. Ein näheres Eingehen auf den Fabrikationsgang würde zu weit führen.

Die durch Verarbeitung des Schwelteers gewonnenen Produkte sind nach Scheithauer<sup>1</sup>):

Leichtes	Braunkohlenteeröl							en	zir	1)	2— 3%
Solaröl											2 3%
Helles P	araff	inöl									10-12%
Gasöl											30— $35%$
Schweres	Par	affir	ıöl								10-15%
Hartpara	ffin										8-12%
Weichpa	raffir	ı.									3 6%
Nebenpre	oduk	te .									4 6%
Wasser,	Gas	und	Vε	erlı	ıst						20—25%

Produktion. Die Mineralölfabriken der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie sind zu einem "Verkaufssyndikat für Paraffinöle in Halle a. S." zusammengeschlossen, das jetzt bereits über 30 Jahre besteht und den Verkauf der Produkte der angeschlossenen Fabriken vermittelt. Die Produktion an Braunkohlenteer ist nur geringen Schwankungen unterworfen und beträgt ca 60 000 tons.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Schwelteere, Leipzig 1911, S. 116.



Eine Vergrößerung dieser Produktion ist nicht zu erwarten, da die Aufdeckung neuer Felder von guter Schwelkohle bei der genauen geologischen Durchforschung des in Frage kommenden Gebiets nicht wahrscheinlich ist. Die Paraffinölgewinnung wird von Scheithauer in nachstehender Tabelle wiedergegeben:

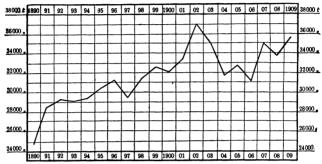


Abb. 30. Paraffinölgewinnung in tons (aus Scheithauer: Schwelteere).

Die Verteilung dieser Mengen auf die verschiedenen Verwendungsgebiete war nach demselben Autor für 1911 wie folgt: Zur Bereitung von Ölgas für Eisenbahnwagen . . ca. 11 000 t

,,	,,	,,	,,	,, .	Fabr	ıken,	Klei	ner	e		
Städ										,,	$5000\mathrm{t}$
											1 200 t
,,	,,	,,	heißk	arburi	erte	m Wa	asser	gas		٠,	3000 t
Als Trei	böle f	ür D	ieselm	otoren						٠,	$6000\mathrm{t}$

## 2. Braunkohlenteerbenzin.

Das Braunkohlenteerbenzin kam früher unter dem Namen Photogen als Brennmaterial für Lampen bestimmter Konstruktion in den Handel. Heute wird fast die ganze Produktion im eigenen Betriebe bei der Reinigung des Paraffins gebraucht. Seine physikalischen und chemischen Konstanten gibt folgende Tabelle wieder:

Spez. Gewicht von 0.780—0.810, Entflammungspunkt von 25—30°, Siedeanalyse: Beginn 100—120°.

Es gehen über bis  $150^{\circ}$   $200^{\circ}$   $20^{\circ}$   $80-100^{\circ}$ 

Viskosität: 0.98 Englergrade.

Heizwert: 10 780 WE.

#### 3. Solaröl.

Das Solaröl wurde wie das Braunkohlenteerbenzin früher auf Lampen an Stelle von Petroleum gebrannt. Heute findet man es für diesen Zweck nur noch in nächster Umgebung der Schwelereien; der größere Teil wird als Motorenöl verbraucht.

Spez. Gewicht: 0.825—0.830, Flammpunkt: 45—50°,

Viskosität: 1.05—1.10 Englergrade, Siedeanalyse: Beginn 150—170°,

Bis  $200^{\circ}$   $250^{\circ}$   $270^{\circ}$   $40-50^{\circ}$   $80-90^{\circ}$  ca.  $100^{\circ}$ 

Elementaranalyse: C = 85.48%H = 12.31%

O + S + N = 2.21% S = 0.83%

Theor. Luftbedarf: ca. 10.8 cbm pro Kilogramm.

Unterer Heizwert: 9980 WE/kg.

#### 4. Helle Paraffinöle.

Helle Paraffinöle kommen unter dem Namen Putzöl, Gelböl, Rotöl in den Handel. Die Farbe dieser Öle geht vom Gelb über Strohgelb zum Rot über. Das Putzöl wird, wie sein Name besagt, zum Putzen von fettigen Maschinenteilen benutzt. Gelb- und Rotöl (leichtes Gasöl) finden hauptsächlich bei der Ölgaserzeugung, siehe Seite 51, Verwendung.

Tabelle der physikalischen und chemischen Konstanten

	Putzöl	Gelböl	Rotöl
Spez. Gewicht	0.848 - 0.850	0.860 - 0.870	0.870 - 0.880
Flammpunkt	$66^{0}$	82°	85°
Viskosität (Englergr	ade) 1.1	1.21	1.25
Erstarrungspunkt		— 10 bis — 15	0
Siedeanalyse: B	eginn 189°	2040	$207{}^{\mathrm{o}}$
Bis 2	000 4%		
" 2	50° 95%	68%	<b>34</b> %
" 3	00° alles	96%	81%
Elementaranalyse: 0	C = -	86.35%	
F	$\mathbf{H} = \mathbf{H}$	11.16%	
O + N	<b>V</b> =	1.68%	
\$	S = 0.78%	0.81%	0.86%
Unterer Heizwert		9823 WE/kg 9	9680 WE/kg <sup>1</sup> )

<sup>1)</sup> Mohr: Feuerungstechn. Untersuchung, Berlin 1906, S. 46.

Der Kreosotgehalt dieser Öle beträgt 0.1-1%. Das Rotöl enthält noch geringe Mengen  $(^1/_4-^1/_2\%)$  von nicht gewinnbarem Paraffin. Im Gegensatz zum Solaröl enthalten diese Öle kein Naphtalin.

### 5. Dunkles Paraffinöl, Gasöl.

Das dunkle Paraffinöl, Gasöl genannt, findet vorzugsweise bei der Öl- oder Fettgasbereitung, siehe S. 51, sowie bei der Wassergasfabrikation, siehe S. 46, Verwendung.

Es hat eine rotbraune Farbe mit blauer Fluoreszenz und enthält  $1-2\,\%$  Kreosot und ebensoviel Paraffin. Dieser Kreosotgehalt ist aber für die Verbrennung im Dieselmotor — für diesen Zweck kommen die schweren Öle der Braunkohlenteerdestillation außer für Gaserzeugung zur Zeit allein in Frage — ganz unwesentlich. Rieppel¹) hat ein Braunkohlenteeröl mit  $12\,\%$  Kreosot anstandslos im Dieselmotor verbrannt. Solche Rohöle kommen übrigens gar nicht in den Handel.

Die physikalisch-chemischen Konstanten des Braunkohlenteer-Gasöls sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Spez. Gewicht: 0.880—0.900, Flammpunkt: 100—120°,

Viskosität: 1.5—2.5 Englergrade, Erstarrungspunkt: 0° bis —5°

Siedeanalyse: Beginn 200—250°

Bis 200° 250° 300° -- 5--15% 40--60%,

Elementaranalyse: C = 85.71 %

H = 11.62% O + N + S = 2.67%S bis zu 2%,

Luftbedarf: ca. 10.7 cbm/kg,

Unterer Heizwert: ca. 9800 WE/kg.

#### 6. Paraffinöl.

Als Treiböl für Dieselmotoren wird auch das spezifisch schwerere Destillat des Braunkohlenteers, das sogenannte Paraffinöl, verwendet. Es zeigt eine dunkelbraune Farbe mit grünem Schimmer. Sein Kreosotgehalt beträgt 1—3%, Paraffingehalt ca. 2.5%. Seine Konstanten sind:

Spez. Gewicht: 0.905—0.920, Flammpunkt: 115—125°,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1907 Nr. 16, S. 613.

 $\begin{array}{c} \text{Viskosit\"{a}t: } 2.0 - 2.66 \;\; \text{Englergrade,} \\ \text{Erstarrungspunkt: } -6 \;\; \text{bis } +7 \,^{\circ}, \\ \text{Siedeanalyse: Beginn } 220 - 250 \,^{\circ} \\ \text{Bis } 200 \,^{\circ} \quad 250 \,^{\circ} \quad 300 \,^{\circ} \\ - \quad \quad 5 - 10 \,^{\circ}, \quad 10 - 20 \,^{\circ}, \\ \text{Elementaranalyse: } \;\; \text{C} = 85.95 \,^{\circ}, \\ \text{H} = 11.53 \,^{\circ}, \\ \text{O} + \text{N} + \text{S} = 2.52 \,^{\circ}, \\ \text{S ca. } 1 \,^{\circ}, \\ \text{Lutthederform } 10.7 \;\; \text{chm/frg.} \end{array}$ 

Luftbedarf: ca. 10.7 cbm/kg, Unterer Heizwert: 9750 WE/kg.

Das in dem Schema, S. 94, erwähnte Fettöl dient zur Herstellung von Wagenölen und wird bisweilen auch als Gasöl verkauft. Es hat gelbe Farbe, ein spez. Gewicht von 0.890 bis 0.905 und ist frei von Kreosot.

#### 7. Kreosotöl.

Ein Nebenprodukt der Braunkohlenteerverarbeitung, das sogenannte Kreosotöl, wird bei der Reinigung der Braunkohlenteeröle mittels Natronlauge gewonnen. Die Natronlauge entzieht den Ölen die sauren, phenolartigen Bestandteile, die unter dem Namen "Kreosot" zusammengefaßt werden. Das Reaktionsprodukt heißt Kreosotnatron.

Soweit es nicht direkt zur Imprägnierung von Grubenholz Verwendung findet, wird es durch Schwefelsäure zersetzt und das sich abscheidende Öl, das Rohkreosot, einer Destillation unterworfen. In der Regel fügt man die bei der Reinigung des Teers mit Schwefelsäure entstehenden Säureharze vor der Destillation hinzu. Das Destillationsprodukt kommt als Kreosotöl in den Handel und wird außer zu Desinfektionszwecken als Heizöl verwendet.

Es enthält 40-60% Kreosot und hat ein spez. Gewicht von 0.940-0.980.

Flammpunkt: 900,

Viskosität: 1.82 Englergrade. Siedeanalyse: Beginn 150—170°

Bis 200° 250° 300° 5—10% 30—40% 60—70%,

Elementaranalyse: C = 80.11%H = 9.70%

O + N = 8.89%S = 1.30%

Oberer Heizwert: 9000 WE/kg, Unterer Heizwert: 8695 WE/kg

#### 8. Fresol.

Ein dem Kreosotöl ähnliches Produkt kommt unter dem Namen "Fresol" in den Handel. Es ist dies das Nebenprodukt der bei den Riebeckschen Montanwerken eingeführten Alkoholbehandlung der Braunkohlenteere zwecks Abscheidung der Phenole.

Die Spirituswäsche<sup>1</sup>) wird in Kolonnenapparaten vorgenommen. Das in Alkohol lösliche Gemisch von Phenolen und ungesättigten Verbindungen heißt Fresol.

Ein Fresol mit 40% sauren Bestandteilen hatte folgende Zusammensetzung:

Siedeanalyse: Beg. 200°

Bis 225° 250° 300° 12.0% 31.0% 64.0%

Spez. Gewicht (15°): 0.9966,

Flammpunkt 64° C,

Elementaranalyse: C = 83.1%

 $H = 9.29\,\%$ 

0 + N + S = 7.54%

Luftbedarf: ca. 9.6 cbm/kg Unterer Heizwert: 8930 WE.

Viertes Kapitel.

# Der Schieferteer und seine Verarbeitungsprodukte.

## I. Der Schieferteer.

## 1. Allgemeines.

Vorkommen und Entstehung der Ölschiefer. Ölschiefer finden sich in ausgedehnten Lagern in Schottland, Deutschland, Schweden, Frankreich, Spanien, Estland, den Vereinigten Staaten von Amerika, Kanada und Australien. Das darin enthaltene Bitumen (Org. Substanz) entstammt — im Gegensatz zu den fossilen Kohlen, die rein pflanzlichen Ursprungs sind — einer ehemaligen Pflanzen- und Tierwelt, über deren Eigenart die vielen Versteinerungen, die sich besonders im württembergischen Posi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) D. R. P. 232657.

donienschiefer zahlreich und gut erhalten vorfinden, ein beredtes Zeugnis ablegen.

Der genetische Zusammenhang zwischen den gasförmigen, flüssigen und festen Bitumenarten, den Umwandlungsprodukten des Urbitumens, wie sie uns die Natur in Form von Erdgas, Erdöl und bituminösem Schiefer überliefert hat, ist heute als erwiesen anzusehen und besonders von Engler und seinen Mitarbeitern begründet worden.

Engler  $^{1}$ ) unterscheidet folgende Übergangsformen des natürlichen Bitumens:

- I. Anabitumen, das noch im Werden begriffene Bitumen.
- II a. Polybitumen, das durch Polymerisation und Kondensation unlöslich gewordene Endprodukt des Anabitumens.
- II b. Katabitumen, der im Zerfall begriffene löslich gewordene Teil des Polybitumens.
  - III. Ecgonobitumen, fertiges Erdöl.
  - IV. Oxybitumen oder Asphalt, durch Oxydation und Polymerisation aus dem Ecgonobitumen (Rohöl) entstanden.

Ordnet man die einzelnen Bitumina nach dem obigem System, so ergibt sich folgende Übersicht:

Anabitumen: Leichenwachs und Montanwachs.

Polybitumen: Das benzolunlösliche Bitumen der württembergischen Posidonienschiefer, schottischen Schiefer, französischen Schiefer (Autun), Melinithschiefer (Galizien), australischen Schiefer usw.

Katabitumen: Der benzollösliche Teil des Bitumens der vorgenannten Schiefer.

Ecgonobitumen: Die Roherdöle.

Oxybitumen: Asphalt usw.

Das Vorkommen von Ölschiefer in Deutschland beschränkt sich in der Hauptsache auf die Gegenden von Hessen (Messel bei Darmstadt), Württemberg (Schwäbischer Jura), Detmold und Braunschweig (Schandelah). Das Lager von Messel wird bereits seit dem Jahre 1885 ausgebeutet, wogegen die Schieferölindustrie in Württemberg, Detmold und Braunschweig noch in der Entwicklung begriffen ist. Das gleiche gilt für die Vereinigten Staaten von Amerika, wo der Reichtum an Erdöl dem Aufkommen dieses Industriezweiges trotz günstiger Entwicklungsmöglichkeit immer noch hinderlich im Wege steht.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Chemiker-Zeit. 1912, S. 84. Stadler, W.: Zeitschr. Petroleum 1918 Nr. 5 u. 6.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Der Messeler Schiefer hat einen Bitumengehalt von 25 % (auf grubenfeuchtes Material bezogen), dem eine Teerausbeute von 8 % im Durchschnitt entspricht. Die württembergischen Schiefer zeigen Bitumengehalte von etwa 18 % und Teerausbeuten von 5—6 %. Ähnliche Ausbeuten erhält man bei den französischen Schiefern. Bei den schottischen und estnischen Schiefern erzielt man Teerausbeuten bis zu 20 %, bei den australischen bis zu 60 %.

Während in den sächsisch-thüringischen und schottischen Schwelbetrieben die Teere als Hauptprodukte anzusehen sind, die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung jedoch von der Absatzmöglichkeit des anfallenden Grudekoks bzw. Ammonsulfates stark beeinflußt wird, ist bei den bitumenarmen württembergischen Schiefern die Rentabilität des Schwelverfahrens allein in der Verwendungsmöglichkeit der Schwelrückstände begründet, die als Rohstoffe für die Bau- und Zementindustrie in erster Linie in Frage kommen.

Im nachstehenden sind die Analysenergebnisse der Bitumina einiger Schieferarten zusammengestellt 1).

Bezeichnung	C %	H %	N %	O %	S %
Liasschiefer (Holzmaden,		10.00	1.00		
Württemberg) Sapanthrakonmergel	76.21	10.20	1.99		11.60
(Autun, Frankr.)	81.09	9.78	2.99		6.14
Ölschiefer (Autun, Frankr.)	75.32	9.75	2.16	9.80	4.96
Derselbe, Destillat	85.22	11.66	0.84	1.80	0.48
Austral. Schiefer (Destillat)	70.95	12.05			
Posidonienschiefer	79.60	9.81	2.10		8.49
Posidonienschiefer	77.60	16.16		6.17	
Schottischer Ölschiefer	69.49	10.09	3.13	15.54	1.35
Pictou-Ölkohle	88.20	11.06		9.74	
Kanadischer Schiefer	86.32	8.96	2.93	1.07	Spuren
Kanadischer Schiefer	85.40	9.20	3.06	2.22	Spuren
Estnischer Schiefer <sup>2</sup> )	75.20	9.17	_	13.55	2.03

Tabelle 22.

Die Ölschiefer kommen in Lagern oder Schichten vor, deren Mächtigkeit in Württemberg durchschnittlich 10 m, in Schottland 2—5 m, in Frankreich 2,5 m, in Estland bis 5 m (Kuckers'sche Schicht) beträgt und die teils im Tagebau (Deutschland), teils unter Tage gewonnen werden (Schottland).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Engler, C.: Chemiker-Zeit. 1912, S. 84. <sup>2</sup>) Verf. s. l. c.

Der württembergische Liasschiefer besitzt graue Farbe, ist nur wenig hygroskopisch und hat ein spez. Gewicht von 2.3—2.45. Die schottischen Schiefer sind von brauner bis schwarzer Farbe und haben spez. Gewicht von 1.7—1.8. Die französischen Schiefer haben muscheligen Bruch, eine schwarze Färbung und ein spez. Gewicht von 1.12. Der estländische Kuckersit hat dunkelbraune Farbe in feuchtem Zustande, sein spez. Gewicht beträgt 1.2—1.6.

## 2. Gewinnung der Schieferteere.

Die Gewinnung des Schieferteers auf Grube Messel bei Darmstadt geschieht nach einem patentierten Verfahren 1), welches der Eigenart des Rohstoffes in weitestgehendem Maße angepaßt ist. Zur Schwelung dienen eiserne Retorten, deren unterer Teil aus Schamotte besteht. Der Arbeitsgang zerfällt ähnlich wie beim Nebenproduktengenerator in drei Stufen. Im oberen Teil der Retorte findet das Trocknen des Schiefers statt, wobei das Feuchtigkeitswasser zur Dampferzeugung dient. Im mittleren Teil vollzieht sich der eigentliche Schwelprozeß und im unteren Teil wird der gebildete Koksrückstand vergast mit Hilfe des in der Trockenzone erzeugten Wasserdampfes, unter gleichzeitiger Überführung des Stickstoffes in Ammoniak. Der Vorgang ist kontinuierlich. Das Abziehen der Schweldämpfe findet oberhalb des Schamotteteiles der Retorte statt. Zur Beheizung der Öfen dient das Gemisch von Schwel- und Wassergas.

Die Schwelöfen der schottischen Industrie <sup>2</sup>) gleichen in gewisser Beziehung den vorher beschriebenen. Auch hier bestehen die Retorten im oberen Teile, wo sich der Schwelvorgang abspielt, aus Eisen, im unteren Teil, wo die höchste Temperatur herrscht (800—850°C), aus Schamotte. Die einzelnen Typen der gebräuchlichen Öfen unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Entladungseinrichtungen. In den unteren Teil der Retorten wird Wasserdampf eingeblasen, welcher den Zweck hat,

- 1. den garen Schiefer abzukühlen,
- 2. die aus dem gekühlten Schiefer gewonnene Wärme der Schwelzone zuzuführen,
- 3. aus dem Koksrückstand Wassergas zu bilden,
- 4. den Kohlenstickstoff in Ammoniak überzuführen und
- 5. den Teer vor Überhitzung zu schützen und möglichst schnell aus der Retorte zu entfernen.

<sup>1)</sup> Scheithauer: Die Schwelteere, D. R. P. 200602. 2) Singer, L.: Zeitschr. Petroleum 1920 Nr. 17.

Die Gase dienen auch hier zum Heizen der Öfen.

Die Schweldämpfe passieren Luftkühler und Skrubber, welch letztere die unkondensierbaren Gase und das Ammoniak entfernen. Näheres hierüber, ebenso über das Schwelverfahren in Messel findet sich in Scheithauer: die Schwelteere.

Die Gewinnung der Schieferteere in Südfrankreich und Australien geschieht neuerdings nach Methoden, welche der schottischen Industrie entnommen sind.

Von der Firma Jul. Pintsch gebaute Schwelanlagen in Estland¹) bestehen aus vertikalen Schwelkammern, in welche der Schiefer in handgroßen Stücken von oben zugeführt und mittels Innenheizung, durch die fühlbare Wärme heißer Gase, geschwelt wird. Letztere entstammen einem Vorwärmer, der mit den Koksrückständen geheizt wird, auf dem Umwege über Generatorgas. Die Schwelgase dienen zu Heiz- und Kraftzwecken.

## 3. Eigenschaften der Schieferteere.

Zusammensetzung. Man könnte die Schieferteere ähnlich den Roherdölen einteilen in solche mit Paraffinbasis, die hauptsächlich aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen und infolge ihres Gehaltes an festen Paraffinen bei gewöhnlicher Temperatur erstarren, und in solche, die größtenteils aus Naphten-Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind, kein festes Paraffin enthalten und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

Zur ersten Gruppe gehören die schottischen Teere, die französischen (deren Paraffingehalt aber zu gering ist, als daß sich die Gewinnung lohnt), die kanadischen, australischen, der Messeler Schieferteer und ein Teil der württembergischen.

Zur zweiten Gruppe wären zu zählen die estnischen Teere und der größte Teil der württembergischen.

Außer den genannten Kohlenwasserstoffen finden sich in den Schieferteeren noch Olefine in wechselnden Mengen, aromatische Verbindungen (besonders im schottischen Teer), ungesättigte Naphtene, Phenole (im estnischen Teer bis zu 30 %), Ketone und Alkohole, Pyridine, Chinoline, Thiophene und Sulfoketone<sup>2</sup>).

Die Stickstoffgehalte der Teere schwanken zwischen 0% (estnischer Schieferteer) und 1.5% (schottischer Teer).

Die Schwefelgehalte betragen beim württembergischen Liasschiefer etwa 2.3%, schwedische Öle enthalten 6-8%.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1922 Nr. 91.

<sup>2)</sup> Holde, C.: Die Kohlenwasserstofföle und Fette 1918.

Im folgenden sind die physikalischen und chemischen Konstanten einiger Schieferteere wiedergegeben:

```
a) Württembergischer Schieferteer von Holzheim<sup>1</sup>):
      Spez. Gewicht: (15°) 0.963—0.974
      Wassergehalt: bis 4 %
      Viskosität: (20°) 4-6.5° E
                 (50^{\circ}) 1.7—2.8° E
      Stockpunkt: -5 bis -90 C
      Flammpunkt: 72—80° C
      Brennpunkt: 85—94° C
      Verkokungsrückstand: 1.7% (mittel)
      Asche: bis 0.07\%
      Benzinunlösliches: 0,3—0,35 %
      Unterer Heizwert: 9340 WE
      Siedeanalyse: Beg. 175°
                                 1 Vol. %
                      bis 190°
                       , 200^{\circ} 4
                         225^{\circ} 8
                         250° 16
                          275^{\circ} 24
                          300° 34
                          325^{\circ}44
                          350^{\circ} 54
                          360° 62
      Paraffin: 1.5%
      Kreosotgehalt: 1.6 %
      Elementaranalyse: C 82.22 %
                         H 10.02 %
                             2.30 %
                         \mathbf{S}
                         N
                             1.46\,\%
                         0
                             4.00 %
b) Estnischer Schieferteer<sup>2</sup>):
      Spez. Gewicht: (15°) 1.054
      Siedeanalyse: bis 300° 18 Vol. %
      Flammpunkt: 75° C
      Wassergehalt: 5 %
      Elementaranalyse: C 82.40 %
```

 $9.26\,\%$ 

8.34 %

Spuren

 $\mathbf{H}$ 

0+S

<sup>1)</sup> Neubronner, K.: Dissert., Stuttgart 1922.
2) Verf. s. l. c.

Unterer Heizwert: 8900 WE

Viskose Öle (Schmieröle): 55.3 % (spez. Gewicht: 1.016)

Paraffin: -

Nicht viskose Öle: 12.7 % (spez. Gewicht: 0.875)

Phenole: 26.7 %

Pechstoffe (benzinunlöslich): 5.4 %

Viskosität: (20°) 55° ,, (50°) 7.7° ,, (80°) 2.0°

c) Schieferteer von Schandelah (Braunschweig)1):

Spez. Gewicht: (15°) 1.012—1.050

Wasser: 5 % Asche: 0.2 %

Siedeanalyse: bis  $150^{\circ}$  2 Vol. % von  $150^{\circ}$  ,  $200^{\circ}$  5 , % ,  $200^{\circ}$  ,  $250^{\circ}$  10 , % ,  $250^{\circ}$  ,  $300^{\circ}$  18 , % ,  $300^{\circ}$  ,  $350^{\circ}$  39 , %

Die Produktion an Ölschiefer betrug:

in Schottland 1911: 3.12 Millionen Tonnen.

in Estland 1921: 95 000 Tonnen.

# II. Die Verarbeitungsprodukte der Schieferteere.

## 1. Methoden der Verarbeitung.

Die Verarbeitung der Schieferteere erfolgt nach denselben Methoden, wie sie in der sächsisch-thüringischen Industrie üblich sind. Sowohl in Messel als auch in Schottland sind die kontinuierlichen Destillationsverfahren in Anwendung, in Messel arbeitet man außerdem noch mit Luftverdünnung.

### Übersicht über die Verarbeitungsprodukte.

Aus dem Messeler Schwelteer werden folgende Produkte gewonnen<sup>2</sup>):

> Naphta: 4% Gasöl: 63%

Rohparaffin: 7.5 %

Rückstand und Verluste: 25.5%.

<sup>1)</sup> Privatmitt. der Rütgerswerke A.-G., Berlin.

<sup>2)</sup> Scheithauer: Die Schwelteere.

Die schottischen Teere liefern folgende Erzeugnisse1):

> Benzin: 3—5 % Brennöl: 20—25 % Gasöl: 15—20 % Hartparaffin: 7-9% Weichparaffin: 3—5% Paraffinschmiere: 2-3% Rückstände: 25—30 %

Die Schwelteere aus der französischen Industrie und aus Kanada ergeben ähnliche Resultate.

Australischer Schieferteer<sup>2</sup>):

Naphta: (bis 200°) 9% Solaröl: (200—270°) 54 % Schweröl: (über 270°) 17%.

Estnischer Schieferteer<sup>3</sup>):

Vorlauf: bis 200° 2—3 % 200-250 10-12 % 250—300° 25—35% über  $300^{\circ} 10 - 35^{\circ}$ 

Koks: 10-12% Verluste: 7—9 %.

Württembergischer Schieferteer von Mössingen<sup>4</sup>): Die Destillation ergibt:

 $\begin{array}{c} \text{Treib\"ole: } & 39 \% \begin{cases} \text{Spez. Gewicht: } 0.892 \\ \text{Flammpunkt: } 82^{\,0} \\ \text{Schwefel: } 1.96 \% \\ \text{Spez. Gewicht: } 0.937 \\ \text{Viskosit\"at: } (20^{\,0}) \ 3.21^{\,0} \text{ E} \\ \text{Flammpunkt: } 149^{\,0} \\ \text{Stockpunkt: } -3^{\,0} \\ \text{Schwefel: } 1.5 \% \\ \text{frei von Kreosoten} \\ \end{array}$ 

Rückstand: 32 %

Paraffingehalt: 5% (Schmelzpunkt 40% C).

Scheithauer: Die Schwelteere.
 Dammer, O.: Chem. Technologie.
 Zeitschr. f. angew. Chemie 1922 Nr. 91.

<sup>4)</sup> Braunkohlenforschungsinst. d. Techn. Hochschule Berlin.

#### Schieferteer von Eislingen¹):

Heizwert: 10309 WE

Leichtöl:

7.6 %

Mittelöl:

21.4 %

Schweröl:

13.5 %

Anthrazenöl: 11.4%

Pech:

46.1 %

## 2. Schieferteerbenzine.

Benzine aus württembergischem Schieferteer von Holzheim<sup>2</sup>):

Leichtbenzin bis 150° siedend:

Menge: 14.0%

Spez. Gewicht: 0.7708.

Schwerbenzin von 1500 bis 2000 siedend:

Menge: 19.8 %

Spez. Gewicht: 0.8369

Siedeanalyse: bis  $150^{\circ}$  29.4 %

1750 61.1%

2000 80.8%

über  $200^{\circ}$  17.8% 1.4% Verlust

### 3. Schieferteeröle.

#### a) Schieferteeröl von Messel:

Spez. Gewicht: 0.879

Flammpunkt: 75°

Siedeanalyse: Beg. 180°

bis 200° 10.0 Vol. %

 $, 250^{\circ} 34.0$ 

300° 60.0

Elementaranalyse: C 85.54 %

H 12.06%

0 + N + S = 2.40%

Unterer Heizwert: 9825 WE

Theor. Luftbedarf: 10.7 cbm pro kg.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. Bd. 63, S. 133.

<sup>2)</sup> Neubronner, K.: Dissert., Stuttgart 1922.

#### b) Schieferteeröl aus Spanien:

Spez. Gewicht: 0.945 Flammpunkt: 480

Siedeanalyse: Beg. 1400

bis 200° 8.0 Vol. %
,, 250° 24.0° ,, %

 $300^{\circ} 48.0 \quad \%$ 

Elementaranalyse: C 83.10%

 $\begin{array}{ccc} & H & 10.72 \,\% \\ O + N & 2.62 \,\% \end{array}$ 

S 3.56 %

Unterer Heizwert: 9500 WE

Theor. Luftbedarf: 10.3 cbm pro kg.

Fünftes Kapitel.

# Der Torfteer und seine Verarbeitungsprodukte.

### I. Der Torfteer.

## 1. Gewinnung des Torfteeres.

Ausgangsmaterial. Torfmoore finden sich in allen Ländern der gemäßigten Zone, in Europa besonders in Rußland, Finnland, Schweden, Norwegen, Deutschland und Irland. Seiner Bildung nach gehört der Torf zu den sogenannten Humusgesteinen, die durch den Prozeß der "Inkohlung" aus höher organisierten Landund Sumpfpflanzen durch Vermoderung und Vertorfung entstanden sind.

Die Gewinnung des Torfes geschieht sowohl durch Handarbeit als auch auf maschinellem Wege. Die erste Art der Gewinnung liefert in ihrer ursprünglichen Form den Stichtorf, der sich durch geringes spez. Gewicht, großes Aufnahmevermögen für Feuchtigkeit und geringe Festigkeit unvorteilhaft auszeichnet und für größere Betriebe als Heizmaterial ungeeignet ist.

Später ging man dazu über, die ausgehobenen Torfmassen in Zerreiß- und Mischmaschinen zu zerkleinern und zu pressen. Die aus der Maschine heraustretende Torfmasse wird durch Messer abgeschnitten und man erhält die sogenannten Torfsoden.

Zur Gewinnung des Torfes auf maschinellem Wege benutzt man Torfbagger, durch welche die Torfmasse selbsttätig ausgehoben, nach den Zerreiß- und Mischmaschinen gefördert und in Form von viereckigen Soden ausgestoßen wird.

Im Gewinnungszustande enthält die Torfmasse 85—90% Wasser, welches durch Trocknung entfernt werden muß (bis auf etwa 25%), um den Torf als Brennstoff verwendbar zu machen. Das Trocknen wird auf freiem Felde vorgenommen unter Ausschluß künstlicher Erwärmung. Die Entwässerung an der Luft erfordert ca. 14 Tage bis 6 Wochen und ist in hohem Maße von der Witterung abhängig. Zur Behebung dieser Übelstände sind verschiedene Methoden zur künstlichen Trocknung vorgeschlagen worden, die in zahlreichen Patentschriften niedergelegt sind, sich jedoch sämtlich als unwirtschaftlich erwiesen haben, so daß man immer wieder auf die Lufttrocknung zurückgreifen mußte.

Die Produktion an Torf betrug im Jahre 1921 in Deutschland etwa 3 Millionen t.

Der von Ziegler konstruierte Retortenofen zur Torfverkokung (D. R.-P. 101482 und 103507) ist heute nicht mehr im Gebrauch. Die nach diesem Verfahren arbeitenden Fabriken in Oldenburg und Beuerberg mußten alsbald den Betrieb aus wirtschaftlichen Gründen einstellen. Dasselbe Schicksal ereilte die bei Osnabrück gelegene Schwegermoorzentrale, welche nach einem dem Mondgasprozeß nachgeahmten Verfahren von Frank-Caro Torf in Generatoren unter Gewinnung der Nebenprodukte vergaste.

Der Ofen von Ziegler¹) besteht aus 2 Retortenschächten von ovalem Querschnitt, die in ihrem oberen Teile aus Gußeisen mit dünner Schamotteumkleidung, in ihrem unteren Teile ganz aus Schamotte bestehen und auf einem gemeinsamen gußeisernen Unterbau ruhen. Die beiden Retorten vereinigen sich am unteren Ende und besitzen 2 Öffnungen zum Ausziehen des Kokses. Der Betrieb ist kontinuierlich, die fühlbare Wärme der Heizgase wird zum Vortrocknen des Torfes benutzt, was in größeren Kammern geschieht. Die in der Mitte des Ofens mittelst eines Exhaustors abgesaugten Schweldämpfe gelangen in einen Luftkondensator, in welchem Wasser und Teer niedergeschlagen werden. Die nicht kondensierbaren Gase dienen teilweise zur Beheizung der Öfen.

Je nach der Betriebsweise der Öfen lassen sich zwei Arten von Koks gewinnen. Das erste Produkt, völlig entgaster Torf-

<sup>1)</sup> Dammer, O.: Chem. Technologie.

koks, wird bei langsamem Durchsatz erzeugt und dient hauptsächlich zu metallurgischen Zwecken, während bei schnellem Durchsatz Torfheizkoks, ein dem Halbkoks ähnliches Produkt erhalten wird, das mit langer Flamme brennt.

Die einzige heute noch im Betrieb befindliche Koksfabrik (neue Werke sind im Entstehen begriffen) der Torfkoksgesellschaft m. b. H. von Dr. Wieland in Elisabethfehn arbeitet nach einem patentierten Verfahren von Höring-Wieland, welches sich von dem Zieglerschen dadurch unterscheidet, daß die in der Trockenzone sich entwickelnden großen Dampfmengen nutzbar gemacht und in die Verkokungszone eingeleitet werden. Dieses System stellt demnach eine Kombination der Außen- und Innenbeheizung der Retorten dar und hat den Vorteil einer vermehrten Ammoniak- und Teerausbeute infolge Erniedrigung der Destillationstemperatur.

## 2. Eigenschaften des Torfteeres.

Bei der Torfverkokung ist im Gegensatz zur Braunkohlenschwelerei der Koks Haupterzeugnis. Die Teermenge beträgt im Durchschnitt 2—4%. Im günstigsten Falle lassen sich aus dem Torf 10—12% Teer gewinnen. Mit dem Alter des Torfes steigt die Teerausbeute, der Gehalt an sauren Bestandteilen im Teer geht zurück. Bei altem Lauchhammer-Torf konnte Fischer¹) Teerausbeuten von 18—28% feststellen, deren Menge an sauren Bestandteilen zwischen 17 und 13% schwankte.

Der chemischen Zusammensetzung nach besteht der Torfteer<sup>2</sup>) aus festen und flüssigen Paraffinen, gesättigten und ungesättigten Naphtenen, geringen Mengen Olefinen und Benzol-Kohlenwasserstoffen (im Generatorteer fehlen letztere), ferner aus Phenolen, Basen, Ketonen, Alkoholen, Estern und Säureanhydriden, welch letztere den Hauptbestandteil der Pechstoffe bilden.

Ein Torfteer der Torfkokswerke Elisabethfehn hatte folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 15° 0.993 Freier Kohlenstoff: 1.4% Elementaranalyse: C 83.34% H 10.49% S 0.17% N 0.81% O 5.19%

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. V, S. 94. <sup>2)</sup> Verf. s. l. c.

Viskosität: bei 80°C 1.5 E. G

Phenole: 18.3% Basen: 2.5%

Nicht viskose Öle: 17.9% (spez. Gew. 0.894)

Fettsäuren: 0.75%

Viskose Öle: 33.0% (spez. Gew. 0.947)

Paraffin: 13.3%Pechstoffe: 13.4%.

# II. Die Verarbeitungsprodukte des Torfteeres.

## 1. Methoden der Verarbeitung.

Eine Industrie des Torfteeres nach Art der Braunkohlenoder Schieferteer-Industrie besteht zur Zeit nicht. Die im Handel befindlichen Torfteeröle sind meist einfache Destillate, die einer Raffination nicht unterworfen wurden und daher beträchtliche Mengen an sauren und verharzenden Bestandteilen enthalten.

Die Rohdestillation¹) des Torfteeres führt zu folgenden Produkten:

Rohöl: 32—45%

Rohparaffinmasse: 26-45%Pechrückstand: 15-20%

Verlust: 3—6%.

Bei der weiteren Verarbeitung erhält man folgende Produkte:

Saure Öle: 14-20%

Solaröl (bis 200° siedend): 3-7%

Leichtes Gasöl: 14-20%Schweres Gasöl: 20-38%

Paraffin: 5-7%Pech: 15-20%Verluste: 3-8%.

### 2. Torfteeröle.

Zwei kennzeichnende Teeröle aus Torf hatten nachstehende physikalische und chemische Eigenschaften:

<sup>1)</sup> Höring: Moornutzung und Torfverwertung, S. 313.

I	II
Spez. Gewicht: 0.938	0.941
Flammpunkt: 76° C	73 ° C
Asche: $0.03\%$	0.16%
Kreosote: 20%	30%
Siedeanalyse: Beginn 177°	$175^{\circ}$
Es sieden bis 200° 3%	2000 3%
$250^{\circ} 29 \%$	250 0 42 %
300 0 61 %	300 0 77 %
Elementaranalyse: C 81.83%	C 80.55%
$_{ m H~10.88\%}$	H 10.65%
O + N = 7.12 %	O + N = 8.67%
S = 0.14%	S = 0.73%
Unterer Heizwert: 9090 WE	8970 WE
Theor. Luftbedarf: 9.9 cbm	9.7 cbm pro kg.

Sechstes Kapitel.

## Der Holzteer und seine Verarbeitungsprodukte.

## I. Holzteer.

## 1. Die Gewinnung des Holzteeres.

Schwelverfahren. Die Holzverkohlung geschah ursprünglich in Meilern, die jedoch eine Gewinnung der wertvollen Nebenprodukte, wie Methylalkohol, Azeton, Essigsäure und Teer, nicht oder nur teilweise gestatteten. Die stetig zunehmende Nachfrage nach letzteren veranlaßte die Einführung von Retorten, die anfangs aus Gußeisen, später aus Schmiedeeisen angefertigt wurden und auch jetzt noch vielerorts im Gebrauch sind.

Neuerdings verwendet man 4 eckige Stahlöfen (auch Kanalöfen¹), die einen kontinuierlichen Betrieb zulassen und in welche das Holz im lufttrockenen Zustande in Wagen auf Schienen eingeführt wird. Die teils am Boden der Kammer, teils an der oberen Seitenwand abgeführten Schwelprodukte gelangen in die Kondensation, die nicht kondensierbaren Gase dienen zu Feuerungszwecken.

<sup>1)</sup> Gröndal, D. R. P. 112932.

Holzteer. 113

Nach einem neuen patentierten Verfahren von Strobach lassen sich (bei der Laubholzdestillation) auf direktem Wege Kreosotund essigsäurefreie Teere gewinnen unter Ausnutzung der fühlbaren Wärme der Schwelgase und bei einer Mehrausbeute an Essigsäure und Holzgeist von 10-15%.

## 2. Eigenschaften der Holzteere.

Man unterscheidet Absetzteer und Blasenteer oder Rückstandsteer. Letzterer ist im Rohholzessig gelöst und verbleibt als Blasenrückstand nach Abdestillieren der Essigsäure. Er wird ausschließlich zu Feuerungszwecken an Ort und Stelle benutzt.

Der Laubholzteer ist wenig geschätzt und dient hauptsächlich zur Herstellung von Kreosot, während der Nadelholzteer infolge seines Gehaltes an Kienöl (Terpenen) im Werte bedeutend höher steht. Die Zusammensetzung der Holzteere ist nach Klar¹) folgende:

	Laubholzteer			Nadelhol	zteer
Absetztee	r	Blas	enteer		Absetzteer
Essigsäur	re $2.0\%$	Essigsäu	re 8.0%	Essig	säure 12.0%
Holzgeist	0.6%	Wasser	32.0%	Te	rpene $30.0\%$
Wasser	18.0%	Pech	60.0%	Nadelho	zteer 58.0%
Leichtöle			, -		
(spez.Gew	.0.970)				
Schweröl	e $10.0\%$				
(spez.Gew					
$\mathbf{Pech}$	62.0%				
Gase usv	v. $2.4\%$				
Dia	Robbolztooro	worden	ontwodon	out dom	Word der

Die Rohholzteere werden entweder auf dem Wege der fraktionierten Destillation auf Kreosot verarbeitet unter gleichzeitiger Gewinnung von Holzteerölen oder aber als solche in entwässertem Zustande zu Heizzwecken benutzt und dann meist, wie der Blasenteer, im eigenen Betriebe.

Bei den Nadelholzteeren findet eine Weiterverarbeitung stets statt, wobei neben den genannten Produkten noch das wertvolle Kienöl gewonnen wird. Der Holzteer hat etwa folgende Zusammensetzung:

 $\begin{array}{ccc} & C & 59.15\,\% \\ & H & 7.53\,\% \\ & O & 33.32\,\% \\ & Heizwert & 5700 \ WE. \end{array}$ 

<sup>1)</sup> Klar, M.: Technologie der Holzverkohlung.

Schmitz-Follmann, Flüssige Brennst., 3. Aufl.

# II. Die Verarbeitungsprodukte des Holzteeres<sup>1</sup>).

Methoden der Verarbeitung. Die Destillation des Rohholzteeres erfolgt in gußeisernen Blasen mit einem Fassungsvermögen von 3-5000 Litern. Man zerlegt den Teer in 3 Fraktionen. Die bis  $110^{\,0}$  übergehenden Anteile machen etwa  $25\,\%$  der angewandten Teermenge aus und bestehen aus  $20\,\%$  Rohholzessig, welcher mit der Hauptmenge dieses Produktes weiter zu Graukalk verarbeitet wird, und  $5\,\%$  leichten Teerölen mit einem spez. Gewicht von etwa 0.970.

Von 110—270° destillieren die Schweröle über, deren Menge etwa 10% beträgt. Sollen dieselben auf Kreosot verarbeitet werden, so fängt man die Fraktionen 180—220° gesondert auf. Die über 270° siedenden Teeranteile sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, betragen etwa 60% der angewendeten Teermenge und werden als Holzteerpech bezeichnet.

Das Leichtöl besteht neben Paraffinkohlenwasserstoffen aus Benzol und dessen Homologen. Das Schweröl enthält die Kreosote, daneben indifferente Kohlenwasserstoffe (gesättigte und ungesättigte Naphtene) und festes Paraffin. Das Holzpech ist ein Gemisch von Oxyfettsäuren und deren Anhydriden<sup>2</sup>).

Die Verwendung von Holzteeröl zu Heizzwecken und als Treiböl ist in Deutschland wenig üblich, wohl aber in holzreichen Ländern, wie Schweden, Finnland und Rußland.

Nachstehend sind die physikalischen und chemischen Konstanten zweier Holzteeröle zusammengestellt:

		I		II	
Spez. Gewicht:		1.065		1.028	}
Flammpunkt:		$74^{0}$		400	
Asche:		0.05%	)	0.75%	)
Siedeanalyse:	Beginn	160°		860	
	bis	$230^{0}$	62%	1000	2.0%
	,,	$270^{\circ}$	95%	$150^{0}$	9.0%
	,,	$280^{\circ}$	99%	$200^{0}$	24.0%
	,,			$250^{0}$	76.0%
	,,			$275^{0}$	95.0%

<sup>1)</sup> Klar, M.: Technologie der Holzverkohlung.

<sup>2)</sup> Marcusson u. Picard: Chem. Umschau a.d. Geb. der Fette usw. 28., 1921.

Die bei Zellstoff-Fabrikation als lästiges Nebenprodukt anfallende

#### Sulfitlauge

ist neuerdings nicht ohne Erfolg zu Heizzwecken herangezogen worden, doch ist eine vorherige Reinigung und Konzentrierung erforderlich. Des geringen Heizwertes wegen kommt dieselbe nur als Zusatz-Feuerung in Frage unter Anwendung von Druckoder Luftdruckzerstäubern.

Konzentrierte und gereinigte Sulfitlauge hat etwa folgende Zusammensetzung:

Wassergehalt: 56.20%Aschengehalt: 15.00%Elementaranalyse: C 42.00%H 4.86%O + N 33.90%Schwefel gesamt: 4.24%Night flüghtigen Schwefel: 3.10%

 $\begin{array}{ll} \mbox{Nicht flüchtiger Schwefel:} & 3.19\,\% \\ \mbox{Flüchtiger Schwefel:} & 1.05\,\% \\ \end{array}$ 

Heizwert: 1500 WE.

#### Siebentes Kapitel.

## Die Tieftemperaturteere (T.-T.-Teere, Urteere) und ihre Verarbeitungsprodukte.

## I. Der Tieftemperaturteer.

## 1. Allgemeiner Teil.

Die Tieftemperaturverkokung der Kohle ist jüngeren Datums. Ihre eigentliche Entwicklung beginnt erst mit dem Jahre 1906, nachdem Börnstein durch seine grundlegende Arbeit "Über die Zersetzung der festen Brennstoffe bei langsam gesteigerter Tem-

peratur" 1) den Weg geebnet hatte. Seitdem haben sich eine große Anzahl von Forschern mit diesem Gegenstand beschäftigt, besonders das im Jahre 1914 gegründete Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Auf technischem Gebiete hatten anfangs England und Amerika den Vorrang. Ursprünglich war das Bestreben darauf gerichtet einen möglichst rauchfreien jedoch leicht entzündlichen Brennstoff herzustellen, wobei die Teergewinnung an zweiter Stelle stand. Neuerdings jedoch ist infolge des steigenden Bedarfs an flüssigen Brennstoffen die Teergewinnung in den Vordergrund gerückt, zumal der anfallende Halbkoks in bezug auf seine physikalische Beschaffenheit nicht den Erwartungen entsprach, die man darauf setzte. Seine im allgemeinen geringe Festigkeit macht denselben für weitere Transporte ungeeignet, so daß man sich vielfach dazu entschließen mußte, zur Brikettfabrikation überzugehen, besonders da, wo eine Verwendungsmöglichkeit an Ort und Stelle nicht vorlag. Der Herstellungsweise von Karbokohle<sup>2</sup>) in Amerika und dem Trentverfahren liegt dieser Gedanke zugrunde.

Die bei Temperaturen bis 500° anfallenden Tieftemperaturteere der Steinkohle (Primärteere) unterscheiden sich von den normalen aromatischen Teeren (Kokerei- und Gasanstalts-Teeren) sowohl in bezug auf die chemische Zusammensetzung, welche der des Erdöles näherkommt, als auch in bezug auf die Teerausbeute, die bei der Urverkokung bedeutend höher ist. Urteere enthalten neben erheblichen Mengen Phenolen (bis 50%), Paraffine, Naphtene, hydro-aromatische Verbindungen und Olefine (praktisch kein Benzol und Naphtalin). Der aromatische Teer ist das Produkt der pyrogenen Zersetzung dieses Primärteeres, die bei etwa 750° einsetzt und bei 1000 bis 1200° so gut wie beendet ist.

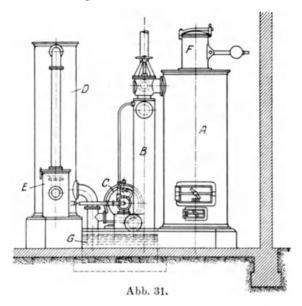
Dieser krasse Unterschied im chemischen Aufbau der Steinkohlenur- und Kokerei-Teere tritt bei den geologisch jüngeren Brennstoffen, der Braunkohle und dem Torf, nicht in Erscheinung, was darauf zurückzuführen ist, daß die technischen Schwelverfahren bei letzteren mit Temperaturen arbeiten, die das Gebiet der Aromatisierung nicht oder kaum erreichen, der pyrogenen Zersetzung und Umwandlung der Primärteere daher bedeutend engere Grenzen gezogen sind.

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1906.

<sup>2)</sup> Brennstoffchemie 1921 Nr. 15.

## 2. Die Gewinnung der Tieftemperaturteere.

Die Gewinnung der Urteere geschieht zur Zeit nach zwei Verfahren, durch Entgasung der Kohle in Drehöfen und Vergasung in Generatoren. Die Konstruktion des Drehofens stammt aus dem Institut für Kohlenforschung in Mülheim (Ruhr), die fabrikmäßige Herstellung derartiger Anlagen haben zuerst Thyssen in Mülheim sowie Fellner & Ziegler in Frankfurt a. M. übernommen.



Gasgenerator mit Teergewinnungsanlage. (Bauart Körting.)

A Generator. B Vorkühler. C Teerschleuder mit Pumpe. D Skrubber.

E Nachreiniger. F Fülltrichter. G Teerwassergrube.

Die in der Technik gebräuchlichen Drehöfen sind walzenförmige, etwa 20 m lange, um eine horizontale Achse drehbare, kontinuierlich arbeitende Öfen mit Außenheizung. Die Temperatur im Schwelraum beträgt etwa 500°. Das neben dem Teer erzeugte Gas mit 7000 bis 9000 WE dient meist zum Heizen der Öfen. Der anfallende Halbkoks wird zu Heizzwecken und zum Betriebe von Generatoren benutzt. Sehr aussichtsreich ist seine Verwendung zu Kohlenstaubfeuerungen.

Weitaus der größte Teil der Urteere wird in Generatoren gewonnen. Als Ausgangsmaterial hat sich die bitumenreiche mitteldeutsche Schwelkohle als besonders geeignet erwiesen. Vorbildlich auf diesem Gebiete war die Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft, welche die Vergasung von Braunkohlenbriketts zwecks Urteergewinnung auf ihrem Werk Rositz mit Erfolg eingeführt hat.

Generatoren sind bekanntlich Schachtöfen (siehe Abb. 31) mit Rost, in welche der zu vergasende Brennstoff von oben periodisch eingeführt und mit einer entsprechenden Menge Luft, welche von unten zugeführt wird, zu Kohlenoxyd verbrennt.

Die Kondensation der Schweldämpfe zwecks Teergewinnung richtet sich in ihrer Art nach dem Zweck der Anlage.

Ist der Teer Haupterzeugnis, so wird man zweckmäßig Kondensationsanlagen benutzen, wie sie im Kapitel über Braunkohlenteer beschrieben wurden, stehende und liegende luftgekühlte Rohrsysteme, in welchen sich das Gas allmählich auf Lufttemperatur abkühlt, ein Verfahren, das sich erfahrungsgemäß als das vollkommenste erwiesen hat.

Während beim reinen Schwelbetrieb das anfallende Gas leicht im eigenen Betriebe untergebracht werden kann, bieten sich für die ungeheuren Generatorgasmengen nicht immer ausreichende Verwendungsmöglichkeiten, die durch den geringen Heizwert (1300 WE im Mittel) eine weitere Einschränkung erfahren.

Ist dagegen das Gas Haupterzeugnis, der Teer Nebenprodukt, so wird man das Hauptgewicht auf die Erzielung eines praktisch teerfreien Gases legen müssen, falls dasselbe Kraftzwecken dienen Abb. 31 zeigt eine derartige Anlage. Die den Generator verlassenden Schweldämpfe gelangen zuerst in einen Vorkühler mit Wasserberieselung, in welchem der Dickteer zur Abscheidung Die teilweise gekühlten Gase werden in einen Teerabscheider (Teerschleuder) geführt, der mit Schwelwasser aus der Teergrube gespeist und auf einer Temperatur von etwa 800 gehalten wird. Man scheidet den Teer zweckmäßig oberhalb des Taupunktes der Gase ab, um ihn möglichst wasserfrei zu er-Die Teerschleuder steht in Verbindung mit der Teergrube. Die aus dem Teerabscheider abziehenden Gase gelangen in einen Naßreiniger (Skrubber), wo die Abkühlung auf Zimmertemperatur stattfindet unter gleichzeitiger Trocknung. Nach dem Verlassen des Skrubbers passieren die Gase noch einen Trockenreiniger mit Sägespänefüllung, wo die letzten Reste Teer zu-Die Teerschleuder bewirkt gleichzeitig rückgehalten werden. den Transport des Gases.

Die unvollkommene Verbrennung des Kokskohlenstoffes im Generator zu Kohlenoxyd ist ein Vorgang, bei welchem eine gewisse Wärmemenge in Freiheit gesetzt wird, die eine Temperatur in der Vergasungszone von etwa 1500° erzeugt. Derart hohe Temperaturen im Generator sind aus verschiedenen Gründen nicht zulässig. Einerseits leidet das Mauerwerk, andererseits wird die Asche flüssig, wodurch allmählich eine Zerstörung des Rostes eintritt, abgesehen von den Schwierigkeiten, die das Entfernen der Schlacke im Gefolge hat. Diese Überschußwärme muß dem Generator durch Kühlmittel entzogen und in latente Wärme umgesetzt werden. Als Kühlmittel kommen sowohl Wasserdampf als auch Rauchgas in Frage, doch hat sich letzteres Verfahren in der Praxis noch nicht zu behaupten vermocht trotz günstiger Erfolge, die man in einzelnen Fällen erzielt hat, so daß die Wasserdampfkühlung heute noch als die übliche zu betrachten ist.

Da sich jedoch die Wassergasbildung im Sinne der Gleichung  $\mathrm{H_2O+C=H_2+CO}$  nur bei Temperaturen oberhalb 1000° vollzieht, so wird man die Dampfmenge so einstellen müssen, daß die genannte Temperatur nicht unterschritten wird. Demnach ist eine einem Temperaturgefälle von etwa 500° entsprechende Wärmemenge in latente Wärme überzuführen.

Das Mondgasverfahren illustriert den umgekehrten Fall, in welchem durch Überschuß von Wasserdampf die Temperatur in der Vergasungszone auf  $700-800^{\circ}$  ermäßigt wird, so daß sich das Wassergasgleichgewicht teilweise im Sinne der Gleichung  $2H_2O+C=CO_2+2H_2$  einstellt, was in einem erhöhten Kohlensäuregehalt der Gase seinen Ausdruck findet (im Mittel 15% für Steinkohlengas). Der geringe Wirkungsgrad derartiger Anlagen (etwa 70%) findet einen Ausgleich durch die weitgehende Gewinnung des Kohlenstickstoffs in Form von Ammoniak, sowie den Teer, welcher in bezug auf Menge und Beschaffenheit äußerst günstig anfällt und sich besonders durch seinen niedrigen Pechgehalt und hohen Gehalt an Leichtölen auszeichnet.

Eine große Bedeutung für die Vergasung mit Teergewinnung spielt der Wassergehalt der Brennstoffe.

Auf rechnerischem Wege läßt sich feststellen, daß bei einem mittleren Aschengehalt von 10 % und einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 % etwa 30 % der Sekundärgase durch die Trockenzone zu führen sind, wo dieselben ihrer fühlbaren Wärme beraubt werden, um den Wärmebedarf der Trocken- und Schwelzone zu decken. Steigt der Feuchtigkeitsgehalt auf 20 %, so benötigt man etwa 50 % der Generatorgase zur Trocknung und Schwelung. Bei einem Wassergehalt von ca. 45 % müssen sämtliche Sekundärgase durch den Generator durchgesaugt werden, und dieser Feuchtigkeitsgehalt stellt den Grenzwert dar, bei welchem

Tabelle 23. Zusammensetzung von Urteeren

		# 6 1 6 1 6 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		2 - 2					
	Gasffamm- kohle <sup>1</sup> )	Fettkohle 2)	Stein- kohlen-	Mittel- deutsche	Rheinische Braun-	Braun- kohlen-	Böhmischer Braun- kohlen-		Torfteer 8)
			Generator- teer 3)	Schwel- kohle <sup>4</sup> )	kohle <sup>5</sup> )	Generator- teer 6)			Iochmoor Niedermoor
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	<b>o</b> / <sub>0</sub>	0/0
AusbeuteViskose Öle (Schmier-	10.0	3.0	5.0	24.0	9.7	22.0—24.0		7.1	6.4
öle)	10.0	15.2	11.3	17.2	14.8	18.8	10.0	28.9	29.3
Paraffin	1.0	0.4	8.0	29.4	13.0	32.2	9.5	19.3	13.0
Nicht viskose Ole	15.0	33.5	17.7	28.9	26.2	31.6	4.6	26.4	28.1
Phenole	50.0	14.0	87.8	10.5	24.7	11.5	17.7	18.8	20.5
Harze	1.0	4.2	0.7	2.5	2.3				1
Pechstoffe	6.0	19.2	15.0	3.2	8.5	5.9	55.5	9	;
Verlust und Wasser	17.0	13.5	16.7	8.6	10.5	1		} 6.6 }	} 3.1 }
1)-s) Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle, Bd. I u. II. (**) Gluud: Tieftemp. Verkok. d. Steinkohle 1921. s) Göbell: Dissert, Hannover 1922.	is der Kohle r 1922.	, Bd. I u. II.	6) Glund:	Tieftemp. Ve	erkok. d. Stei	nkohle 1921.		Petroleum	7) Zeitschr. Petroleum 1915, S. 39 ff.

die Vergasung mit Teergewinnung wirtschaftlich durchführbar ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Schweldämpfe den Generator mit einer Temperatur von über 100° verlassen.

Durch Erhöhung der Temperatur in der Vergasungszone, was gleichbedeutend wäre mit einer Verringerung der Kühlmittelmenge, ließe sich ein Wärmegewinn (auf Kosten des Gasheizwertes) erzielen, doch ist dieser Weg aus dem Grunde nicht gangbar, weil die Temperatur in der Schwelzone an bestimmte Grenzen gebunden ist, deren oberste bei etwa 550° liegt, falls die Gewinnung von Urteer gewährleistet werden soll.

Bezeichnet man als Leistung des Generators die in der Zeiteinheit erzeugte Gasmenge, so ergibt sich ohne weiteres, daß spezifisch leichte und feuchte Brennstoffe wie Holz und Torferheblich größere Trocken- und Schwelräume beanspruchen

als z. B. Braunkohlenbriketts oder gar Steinkohlen. Da der Vorgang des Trocknens und Schwelens außerdem an gewisse Zeiten gebunden ist, so muß der Koksabbrand mit diesen in Einklang gebracht werden, wenn verhindert werden soll, daß noch feuchter Brennstoff in die Schwelzone oder im krassesten Falle sogar in die Vergasungszone gelangt.

Was die Aschengehalte anbelangt, so lassen sich Heizstoffe mit Aschengehalten bis zu 10 % anstandslos in Generatoren mit Planrost vergasen, darüber hinaus verwendet man Drehrostgeneratoren in verschiedenen Ausführungen, bei welchen die Asche selbsttätig ausgetragen wird.

Eng verknüpft mit der Rostkonstruktion sind die Zuführungseinrichtungen für Luft und Wasserdampf. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß sich sowohl Luft wie Wasserdampf auf den ganzen Querschnitt gleichmäßig verteilen, um die Bildung von Kanälen zu verhindern. Aus dem gleichen Grunde werden neuerdings auch die Gasabführungsstellen auf den Umfang des Generatormantels verteilt, die Teilleitungen vereinigen sich in einer Zentralleitung, die zur Kondensation führt.

Zur Vergasung nicht geeignet sind stark backende Steinkohlen, die man zweckmäßig einer getrennten Schwelung und Vergasung unterwirft.

Diese Ausführungen lassen zur Genüge erkennen, daß der Generator mit Teergewinnung ein höchst kompliziertes Gebilde darstellt, welches seiner Eigenart entsprechend zu behandeln ist. Aber selbst bei aufmerksamster Bedienung lassen sich Überhitzungen beim Ausbringen der Teere nicht immer vermeiden und so nehmen die Generatorteere gewissermaßen eine Mittelstellung ein zwischen den eigentlichen Urteeren, wie sie im Drehofen gewonnen werden, und den bei höheren Temperaturen erhaltenen Produkten, was auch aus ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich hervorgeht (vergl. Tabelle 24).

## 3. Eigenschaften der Urteere.

Über die Eigenschaften der Tieftemperaturteere findet sich Ausführliches in den Veröffentlichungen des Institutes für Kohlenforschung in Mülheim, aus denen auch die Untersuchungsergebnisse der Tabelle 23 zum Teil entnommen sind.

Den Einfluß der Generatorbauart auf die Zusammensetzung der Teere zeigt nachstehende Tabelle<sup>1</sup>). (Vergast wurde lufttrockener Hochmoortorf.)

<sup>1) &</sup>quot;Zur Kenntnis der Torfgeneratorteere" v. Verf. (noch unveröffentl.).

Τε	belle 24.	
mit tem acht	Gewöhnlicher Schacht- generator	Generator einges. Glo

	Generator mit aufgesetztem Schwelschacht	Gewöhnlicher Schacht- generator	Generator mit einges. Glocke	Mondgas- Anlage
Spez. Gew. (15°)	0.979	1.016	1.046	0.977
	0/0	0/0	0/0	0/0
Viskose Öle				
(Schmieröle) .	20.3	29.9	34.1	28.0
Paraffin	31.8	16.8	11.9	15.1
nicht viskose Öle	11.8	10.1	9.7	16.7
Phenole	10.9	6.9	13.8	18.4
Pechstoffe	24.4	31.7	28.3	16.3

Im folgenden sind die physikalischen und chemischen Konstanten einer Reihe von Generatorteeren verschiedener Herkunft wiedergegeben.

a) Englischer Mondgasteer aus Steinkohlen:

Spez. Gewicht: 1.055 Flammpunkt: 700

Viskosität: (20°) 18.0

 $(50^{\circ})$  2.7  $(80^{\circ})$  1.5

Freier Kohlenstoff: 0.40 Siedeanalyse: Beg. 1800

bis 230° 16.5 Vol. %

 $, 270^{\circ} 48.5$ 

 $300^{\circ}$  57.5

Elementaranalyse: C 84.44 % 8.10% $\mathbf{H}$ 

O + N $6.76\,\%$  $\mathbf{S}$ 0.70 %

Unterer Heizwert: 8867 WE

b) Böhmischer Braunkohlen-Generatorteer

aus Komotau:

Spez. Gewicht: 0.978 Flammpunkt: 880

Viskosität: (20°) 7.3

 $(50^{\circ})$  1.8  $(80^{\circ})$  1.1

Paraffin: 26.5 %

Siedeanalyse: Beg. 150°

bis 170° 1.0 Vol. %  $, 230^{\circ} 15.0$ 

 $,, 270^{\circ} 46.0$  $320^{\circ}$  77.0 c) Torfgeneratorteer:

Spez. Gewicht: 0.979 Flammpunkt: —

Siedeanalyse: Bis 240° 10.0 Vol. %

" 260° 16.0 " %

" 300° 42.0 " %

Elementaranalyse: C 71.99%
H 9.64%
Asche 5.54%
N 1.07%
O+S 11.76%

Heizwert: 7910 WE

Das Seite 36 über die Verfeuerung von Rohteeren Gesagte gilt in erhöhtem Maße für die Produkte der Tieftemperatur-Verkokung. Diese sollten stets auf dem Wege der Destillation in die darin enthaltenen Wertstoffe zerlegt werden, es sei denn, daß die örtlichen Verhältnisse eine weitere Verarbeitung ausschließen.

## II. Die Verarbeitungsprodukte der Tieftemperaturteere.

## 1. Methoden der Verarbeitung.

Die Aufarbeitung der Urteere geschieht nach den bekannten Methoden der Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder der Vakuum-Destillation; bisweilen ist auch eine Vereinigung beider Verfahren zweckmäßig. Weit mehr als bei den üblichen Trennungsverfahren ist hier dem Charakter der Tieftemperaturteere gemäß auf eine möglichst schonende Behandlung Rücksicht zu nehmen, wodurch besonders die Ausbeute an festem Paraffin stark beeinflußt wird. Diesem Umstande Rechnung tragend, zielen die neueren Verfahren¹) der Paraffingewinnung darauf hin, letzteres auf rein chemischem Wege abzuscheiden durch Behandlung der Teere mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, schwefliger Säure, Pyridin, Azeton, Benzol-Alkohol, doch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Brennstoffchemie 1921 Nr. 4.

sind diese Methoden über das Versuchsstadium noch nicht hinausgekommen.

Mit den Hochvakuum-Destillationsanlagen, über welche im Kapitel "Erdöl" bereits berichtet wurde und die ursprünglich nur für die Erdölindustrie bestimmt waren, hat man auch in der Teerindustrie günstige Erfolge erzielt.

Die Deutsche Erdöl-A.-G. besitzt auf ihrem Werk Rositz drei derartige Destillationsbatterien, welche den Braunkohlengeneratorteer auf sämtliche Endprodukte aufarbeitet.

Weitere Anlagen sind im Bau begriffen u. a. für die Rütgerswerke-A.-G., Berlin in Lützkendorf bei Merseburg.

Die bei der Destillation der Tieftemperaturteere erhaltenen Produkte sind Paraffin, viskose Öle (Schmieröle), Mittelöle, Kreosotöle aus der Phenolwäsche, Benzin und Pech. Als Treibund Heizöle kommen allein die Benzine, Mittelöle und Kreosotöle in Frage.

#### 2. Die Teerbenzine.

Die Teerbenzine unterscheiden sich von den entsprechenden Fraktionen des Erdöles durch ihren hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen, deren Menge bis 60 % (Torfteer) betragen kann, und die zum Teil als Olefine, zum Teil als ungesättigte Naphtene anzusprechen sind. Das Vorkommen von Doppelbindungen im Molekül, bedingt auch ihren höchst unbeständigen Charakter gegenüber Luftsauerstoff, was ihren Wert im Vergleich zu den Erdölbenzinen stark beeinträchtigt.

Man unterscheidet zwischen den eigentlichen Teerbenzinen und den Gasbenzinen, welche durch Adsorption mittelst aktiver Kohle aus den Urgasen gewonnen werden können und bis 0.5% der angewandten Brennstoffmenge ausmachen. Die physikalischen Konstanten der letzteren entsprechen etwa denjenigen der Petrol-Äther-Fraktion aus Erdöl.

Die neueren Verfahren der Zersetzungs-Destillation, der Krakdestillation und Druckerhitzung, erstreben eine erhöhte Ausbeute an Benzinen aus Rohölen und Urteeren und bilden den Inhalt zahlreicher Patentschriften, auf die im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann. Erwähnt sei nur das Verfahren von Bergius, nach welchem sowohl feste Kohle als auch Öle (besonders hoch asphalthaltige) durch Behandlung mit Wasserstoff unter Druck in benzinartige Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können. Auch die Krak-Benzine aus Erdöl sind stark ungesättigter Natur.

Die Eigenschaften einiger Teerbenzine sind aus den folgenden Tabellen zu entnehmen:

Tabelle 25.

Siedegrenze	Spez. Gew.	Elementa	Verbrennungswärme	
Benzine au	s Gasflammko	hle¹) (nach der	Reinigung mit	Aluminium-Chlorid)
$\begin{array}{c} 20 - 60^{0} \\ 60 - 100^{0} \\ 100 - 125^{0} \\ 125 - 190^{0} \end{array}$	D 8° 0.6450 D 20° 0.6990 D 20° 0.7588 D 20° 0.7926	C 83.1 % C 85.02 % C 86.67 % C 86.90 %	H 16.58% H 14.84% H 13.12% H 13.18%	10500—10600 10900 11090 11110
Benzine  20-60° 60-100° 100-125° 125-190°	D 8° 0.6460 D 20° 0.7151 D 20° 0.7880 D 20° 0.8155	C 83.69 % C 85.76 % C 87.72 % C 87.83 %	H 16.21% H 14.55% H 12.19% H 12.31%	minium-Chlorid)  10590 10570 10860 10820

Tabelle 26. Krak-Benzine<sup>2</sup>)

	aus P	araffin	aus Braun	kohlenteer
	Leichtbenzin bis 100°	Schwerbenzin bis 150°	Leichtbenzin bis 100°	Schwerbenzin bis 150°
Menge	26.4 D 20° 0.670 10780 C 84.36 H 15.04	21.5 D 20° 0.739 10850 C 85.19 H 14.28	11.6 D 22° 0.684 10400 —	13.6 D 22° 0.765 10850

### Rohbenzine aus Torfteer3).

	Hochmoortorf	Niedermoortorf
Ausbeute:	$12.3^{0/}_{/0}$	13.4~%
Spez. Gewicht:	0.9213	
Siedeanalyse: I	Beg. 80 <sup>0</sup>	Beg. 80 <sup>o</sup>
b	is 100° 6.9 Vol.%	5.1 Vol. %
	$120^{\circ} 10.0$ , $\%$	$9.9$ ,, $\frac{\%}{}$
	$140^{\circ} 14.7  , \%$	15.1 " %
	$, 160^{\circ} 29,3 , \%$	25.5 " $%$
,	$180^{\circ} 51.1  , \%$	<b>45</b> .7 ,, %
,	$, 200^{\circ} 83.0 , \%$	$76.4$ ,, $\frac{\%}{0}$

Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. II.
 Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. II.
 Göbell: Dissert., Hannover 1922.

${f Hochmoortorf}$	Niedermoortorf
Elementaranalyse: C 77.25%	$^{\rm C}$ 77.39 $\%$
H $10.42\frac{6}{10}$	$\mathbf{H} = 9.85 \%$
O + N 12.33 %	0 + N 12.76 %

Die ungewöhnlich hohe Ausbeute und das hohe spez. Gewicht sind auf die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen (Säuren, Alkohole, Ketone) zurückzuführen.

# 3. Die Mittelöle (Treib- und Heizöle) der Tieftemperaturteere.

Unter den nicht viskosen Ölen, auch Mittelöle genannt, versteht man die zwischen der Benzin- und Schmierölfraktion, also etwa innerhalb der Siedegrenzen 150 und 320° übergehenden Teeranteile, die sich nach Art des Braunkohlenschwelteeres weiter verarbeiten lassen und das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Treib- und Heizöle bilden.

Im folgenden sind die chemischen und physikalischen Konstanten einer Reihe von auf diesem Wege erhaltenen Produkten aus Steinkohlenteer zusammengestellt. Die Destillation des Teeres geschah auf gewöhnliche Weise, also nicht mit überhitztem Wasserdampf, so daß die viskosen Öle teilweise preisgegeben wurden:

Tabelle 27.
Steinkohlen-Tieftemperaturteer von Zeche Lohberg¹):

	Element	Heiz-	Spez.		Sie	deanal	lyse		Vis-	Flamm-
Fraktion	Analyse	wert WE	Gew. 20 ° C	bis 150°	bis 200°	bis 250°	bis 300°	über 300°	kosität	punkt
150—220° (Solaröl)	$\begin{cases} \text{C 87.12} \\ \text{H 12.34} \\ \text{S} & 0.17 \end{cases}$	10300	0.820	60/0	800/0	alles			1.010	290
$220 - 250^{\circ}$			0.877		_	_				
250—270°	$\begin{cases} \text{C } 87.24 \\ \text{H } 11.40 \\ \text{S } 0.7 \end{cases}$	10150	0.891			46º/o	alles		1.280	76°
270—300°	$egin{cases}                                    $	9640	0.913	_		_	81º/o	19º/o	1.56°	81-820
über 300°	$egin{cases}                                    $	9740	0.934		_	_	17º/o	83º/o	$2.27^{0}$	920

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. III.

#### Braunkohlenteeröle aus Generatorteer¹):

#### a) Rositzer Heizöl:

Spez. Gewicht: (15°) 0.920—0.930

Flammpunkt im geschlossenen Tiegel über 65° " offenen  $75^{\,0}$ ,,

Stockpunkt: 0-50

Viskosität bei 20°: 2.4—2.5 EG

Saure Öle: 12—16 %

Wassergehalt: 0.3-0.5%

Verbrennungswärme: ca. 10000 WE Unterer Heizwert: ca. 9400 WE

Siedeanalyse: Beg. 180°

bis 230° 13.0%

 $^{\circ}$  270° 33.0%  $300^{\circ} 52.0\%$ 

Elementaranalyse: C 84.92 %

H 10.67%

O + S + N 4.41%

Theor. Luftbedarf: 10.3 cbm pro kg

#### b) Rositzer Treiböl:

Spez. Gewicht: (15°) 0.890—0.900

Flammpunkt im geschlossenen Tiegel über 65<sup>o</sup> 750

" offenen

Stockpunkt: -5 bis  $-10^{\circ}$ 

Viskosität bei 20°: 1.8—2.0° EG

Saure Ole: 0.5—1.0 % Wassergehalt: 0.3-0.5%

Verbrennungswärme: ca. 10400 WE Unterer Heizwert: ca. 9700—9800 WE

Siedeanalyse: bis 230° 18 Vol. %

 $, 250^{\circ} 24.5 , \%$ 

 $,, 275^{\circ} 37.0 ,$ 

 $,, 300^{\circ} 56.0$  ,,

Elementaranalyse: C 86.78%

H 11.53 %

O + S + N = 1.69 %

Theor. Luftbedarf: 10.7 cbm pro kg

<sup>1)</sup> Privatmitt. d. D. E. A.

#### Torfteeröle aus Tieftemperaturteer¹):

#### a) Treiböle:

aus Hochmoortorf	aus Niedermoortori
Spez. Gewicht: (15°) 0.8823	0.8846
Flammp. i. geschl. Tieg. 690	67°
$,,$ , offen. $,$ 96 $^{0}$	$95^{0}$
Viskosität bei 20°: 1.27 EG	1.32 EG
Unterer Heizwert: 10370 WE	$10400~\mathrm{WE}$
Siedebeginn: 200°	2000
bis $300^{\rm o}100{ m Vol.}\%$	300° 100 Vol.%
Elementaranalyse: C 82.78 %	$82.76{}^{\mathrm{o}/}_{\mathrm{o}}$
$ m H \ 11.15\%$	10.88%
$\mathrm{O} + \mathrm{N}$ 6.07 %	6.36%
Theor. Luftbedarf: 10.1 cbm pro kg	$10.0~\mathrm{cbm}$ pro kg

#### b) Heizöle:

	aus Hochmoortorf	aus Niedermoortorf
Spez. Gewicht:	1.0099	0.9679
Viskosität bei 200:	$44.6  \mathrm{EG}$	
$,, 50^{\circ}$ :	$5.2~\mathrm{EG}$	8.7 EG
Unterer Heizwert:	$8560~\mathrm{WE}$	8420 WE
Elementaranalyse:	C 79.32 %	78.21%
	H = 9.48 %	9.04%
0+1	$N = 11.20 \frac{6}{10}$	12.75%
Theor. Luftbedarf:	9.2 cbm pro kg	8.9 cbm pro kg

Achtes Kapitel.

## Spiritus.

Gewinnung. Der Brennspiritus wird aus Kartoffeln durch eine Reihe von Verarbeitungsprozessen gewonnen. Zunächst werden die Kartoffeln mit Dampf von ca. 3 Atm. gedämpft, um die Zellwände zu sprengen und die darin enthaltenen Stärkekörner freizulegen. Der aufgeschlossene Kartoffelbrei wird darauf zwecks Verzuckerung der nun verkleisterten und gelösten Stärke bei einer Temperatur von ca. 50 R mit in Wasser angerührtem, fein gemahlenem Malz versetzt. Durch die im Malz enthaltene Diastase wird die Stärke in Zucker verwandelt. Man nennt

<sup>1)</sup> Göbell: Dissert., Hannover 1922.

Spiritus.

129

diesen Vorgang den Maischprozeß. Die süße Maische wird dann durch Zusatz von Hefe vergoren; es entsteht aus dem Zucker der Alkohol.

Die vergorene Maische hat einen Alkoholgehalt von 12 bis 13 Vol.-Proz. und wird zwecks Gewinnung einer hochprozentigen Ware der Destillation unterworfen. Mittels geeigneter Destillierapparate, sogenannter Kolonnenapparate, gelingt es in einem Arbeitsvorgang einen hochprozentigen Alkohol, Rohsprit genannt, zu erzeugen.

Die neueren Verfahren der Alkoholgewinnung beziehen sich auf dessen Herstellung aus Holz, Sulfitlauge und Kalziumkarbid.

Zur Spiritusgewinnung aus Holz wird letzteres nach einem Patent von Classen¹) in Autoklaven mit wässeriger, schwefliger Säure von etwa  $9\,\%$  Anhydridgehalt unter Rühren auf 120 bis  $145\,^{0}$ erhitzt. Nach etwa 1 Stunde bläst man die schweflige Säure ab, kocht den Rest der Säure mit Wasser aus und neutralisiert, worauf die Flüssigkeit vergoren werden kann. Auf diese Weise lassen sich  $25\,\%$  der Holzmasse aufschließen und von dieser wiederum  $90\,\%$  vergären..

Mit der Herstellung von Spiritus aus Sägespänen befaßt sich ein Patent von Simonsen, welcher statt der schwefligen Säure verdünnte Schwefelsäure benutzt. Der Aufschluß geschieht gleichfalls in Autoklaven. Die Ausbeute soll  $25\,\%$  Zucker betragen, von welchem  $78\,\%$  vergärbar sind.

Die Gewinnung von Spiritus aus Sulfitlauge<sup>2</sup>) vollzieht sich in der Weise, daß die Lauge nach Befreiung von der überschüssigen schwefligen Säure mit Kalk neutralisiert und unter Zusatz von Hefe vergoren wird. Die Konzentration der wässerigen Lösung wird in Rektifizierapparaten vorgenommen. Der so erhaltene Alkohol ist infolge seines Gehalts an Azeton, Methylalkohol, Aldehyd usw. nur für technische Zwecke verwendbar.

Zur Herstellung von Spiritus aus Azetylen dient als Rohprodukt das Kalziumkarbid, welches durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen gewonnen wird. Dieses ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Azetylens, dessen Bildung bei Gegenwart von Wasser sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\mathrm{CaC_2} + 2\mathrm{H_2O} = \mathrm{Ca(OH)_2} + \mathrm{C_2H_2} {\begin{bmatrix} \mathrm{C} - \mathrm{H} \\ \mathrm{C} - \mathrm{H} \end{bmatrix}}.$$

Classen, D. R. P. 111868 usw.
 Zeitschr. f. angew. Chemie 1910, S. 1537. Chemiker-Zeit. 1915, S. 261 usw.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an das Azetylen entsteht Äthylen  $C_2H_4\begin{bmatrix} C=H_2\\ C=H_2 \end{bmatrix}$ , und dieses löst sich in konzentrierter  $H_2SO_4$  unter Bildung von Äthylenschwefelsäure  $CH_3-CH_2SO_2OH$ , welche durch Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure gespalten wird.

Nach einem anderen Verfahren wird das Azetylen durch Oxydation in Azetaldehyd verwandelt:

$$\overset{C-H}{\overset{}_{C}-H}+H_2O=CH_3-C\overset{\checkmark}{\swarrow}^O_H,$$
 unter Anwendung geeigneter Katalysatoren.

Durch Reduktion läßt sich der so erhaltene Aldehyd in Alkohol überführen:

$$CH_3C \swarrow H^0 + H_2 = CH_3C \swarrow H_2$$

und durch weitere Oxydation in Essigsäure

$$2\,\mathrm{CH_3C} \swarrow _{\mathrm{H}}^{\mathrm{O}} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{CH_3C} \swarrow _{\mathrm{OH}}^{\mathrm{O}}.$$

Neuerdings sind Bestrebungen im Gange, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Tieftemperaturgase zur Alkoholgewinnung nutzbar zu machen, doch haben diese Versuche noch zu keinem praktischen Ergebnis geführt.

Eigenschaften. Seinem chemischen Charakter nach ist der Alkohol ein sauerstoffhaltiger Abkömmling der Methan-Kohlenwasserstoffe, welcher im Gegensatz zu den bisher besprochenen flüssigen Brennstoffen einen beträchtlichen Sauerstoffgehalt aufweist.

Die Elementaranalyse des reinen Alkohols zeigt:

Kohlenstoff							52.12%
Wasserstoff							13.14%
Sauerstoff			_	_		:	34.74%

Also über ein Drittel besteht aus dem für die Verbrennung wertlosen Sauerstoff.

Daraus erklärt sich auch der niedrige Heizwert, der bei reinem Alkohol ca. 6362 WE (unterer Heizwert) beträgt. Der untere Heizwert von verdünntem Spiritus beträgt bei einem Gehalt von: (siehe Tabelle 28).

Im Verein mit dem hohen Gestehungspreis ist dieser niedrige Heizwert die Ursache, daß der Spiritus unter den flüssigen Brennstoffen nur eine untergeordnete Stellung einnimmt, obgleich es nicht an Versuchen gefehlt hat, ihm ein größeres Absatzgebiet zu erschließen. Zur Zeit wird er als Brennstoff fast nur in Mischung mit anderen Treibmitteln, besonders mit Benzol (siehe auch Seite 77) verwendet.

Die Dampfspannung von reinem Spiritus 1) und von Benzol-Spiritus 2) (1:1) geht aus Tabelle 29 hervor. Der Siedepunkt des Spiritus liegt bei 78°C, der Entflammungspunkt von ca. 95 proz. denaturiertem Spiritus bei +12°C. Der Luftbedarf beträgt ca. 7 cbm pro 1 kg.

Bei der Verbrennung im Motor ist es ratsam, den Luftüberschuß recht reichlich zu nehmen, da die Verbrennung sonst nur teilweise zu Ende geführt wird und Nebenprodukte, wie Aldehyd und Essigsäure, auftreten, die infolge ihrer rostbildenden Eigenschaften für den Motor gefährlich sind. Bei Zusatz

Tabelle 28.

Gewichts- prozent	WE/kg	Gewichts- prozent	WE/kg
100	6362	89	5596
99	6292	88	$\bf 5526$
98	6223	87	<b>5456</b>
97	6153	86	5387
96	6083	85	5318
95	6014	84	5248
94	5944	83	5178
93	5875	82	5110
92	5805	81	5040
91	5735	80	4970
90	5665		

Tabelle 29.

Temperatur C	Alkohol	Benzol- Spiritus 1:1
0	12.24	43
10	23.77	69
20	44.00	106
30	78.06	177
40	133.42	<b>262</b>
50	219.82	319
60	350.2	488
70	540.9	590
80	811.8	820
90	1186.5	
100	1692.3	

von Benzol ist diese Gefahr infolge der reduzierenden Eigenschaften dieses Körpers vermindert<sup>3</sup>).

Die Stärke des Alkohols kann man am genauesten mit Hilfe des spez. Gewichtes ermitteln. Da Alkohol leichter als Wasser ist, so ist der Gehalt einer verdünnten alkoholischen Flüssigkeit um so höher, je niedriger ihr spez. Gewicht liegt. Das spez. Gewicht von reinem Alkohol beträgt bei der Normaltemperatur von 15°C 0.79425.

Die Stärke des Spiritus kann in Raumprozenten (Volumprozenten) oder in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden. Raumprozente bezeichnen das Verhältnis der Raummenge des im Spiritus enthaltenen Alkohols zu der Raummenge des Spiritus. Gewichtsprozente bezeichnen das Verhältnis des Gewichtes des

<sup>1)</sup> Nach Ramsay und Young.

<sup>2)</sup> Nach Heirmann.

<sup>3)</sup> Warschauer: Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 1544.

132 Spiritus.

im Spiritus enthaltenen Alkohols zu dem Gewichte des Spiritus.

Die Ermittlung der Stärke geschieht mittels der amtlich geeichten Thermo-Alkoholometer. Die Prozentangaben der Alkoholometer beziehen sich auf eine bestimmte Temperatur (Normaltemperatur). Als solche gilt für Raumprozente  $15.5\,^{\circ}$  C ( $12^4/_9\,^{\circ}$  R) und für Gewichtsprozente  $15\,^{\circ}$  C.

Im amtlichen Verkehr sind ausschließlich Alkoholometer nach Gewichtsprozenten in Verwendung. Die Umrechnung auf Raumprozente geschieht mittels besonderer Tabellen (Alkoholermittlungsordnung. Berlin: Julius Springer 1900).

Folgender Auszug aus der Tabelle von Windisch (Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes aus dem spez. Gewicht. Berlin: Julius Springer) gibt die zu einem bei Normaltemperatur ermittelten spez. Gewicht gehörigen Gewichts- und Raumprozente wieder (Tabelle 30).

Tabelle 30.

Spezifisches Gewicht bei 15° C	Gewichts- prozente Alkohol	Raum- prozente Alkohol	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Gewichts- prozente Alkohol	Raum- prozente Alkohol
0.849	79.81	85.31	0.821	90.76	93.82
0.848	80.21	85.64	0.820	91.13	94.09
0.847	80.62	85.97	0.819	91.50	94.35
0.846	81.02	86.30	0.818	91.87	94.61
0.845	81.43	86.63	0.817	92.23	94.87
0.844	81.83	86.95	0.816	92.59	95.13
0.843	82.23	87.28	0.815	92.96	95.38
0.842	82.63	87.60	0.814	93.31	95.63
0.841	83.03	87.92	0.813	93.67	95.88
0.840	83.43	88.23	0.812	94.03	96.13
0.839	83.83	88.85	0.811	94.38	96.37
0.838	84.22	88.86	0.810	94.73	96.61
0.837	84.62	89.18	0.809	95.08	96.85
0.836	85.01	89.48	0.808	95.43	97.08
0.835	85.41	89.79	0.807	95.77	97.31
0.834	85.80	90.09	0.806	96.11	97.54
0.833	86.19	90.40	0.805	96.46	97.76
0.832	86.58	90.70	0.804	96.79	97.99
0.831	86.97	90.99	0.803	97.13	98.20
0.830	87.35	91.29	0.802	97.47	98.42
0.829	87.74	91.58	0.801	97.80	98.63
0.828	88.12	91.87	0.800	98.13	98.84
0.827	88.50	92.15	0.799	98.43	99.03
0.826	88.88	92.44	0.798	98.76	99.24
0.825	89.26	92.72	0.797	99.11	99.46
0.824	89.64	93.00	0.796	99.73	99.64
0.823	90.02	93.28	0.795	99.73	99.84
0.822	90.39	93.55	0.794	100.00	100.00

Der Brennspiritus kommt als denaturierter (vergällter) Spiritus von ca. 90 bzw. ca. 95 Vol.-Proz. in den Handel. Die Gesamtproduktion Deutschlands an Spiritus schwankt je nach Ausfall der Kartoffelernte zwischen 3.5-4 Millionen Hektoliter. Während des Krieges wurde natürlich die Erzeugung von Spiritus aus Kartoffeln stark eingeschränkt.

#### Neuntes Kapitel.

## Pflanzliche und tierische Fette.

Die pflanzlichen und tierischen Fette und Öle finden als Brennstoffe nur selten Verwendung.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind sie Verbindungen (Ester) von Glyzerin und höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch einen gewissen Prozentsatz Sauerstoff enthalten.

Diese Fette und Öle sind für Speisezwecke, Seifenfabrikation und sonstige technische Zwecke sehr gesucht und werden teuer bezahlt, so daß ihre Verwendung als Motorenbrennstoffe wohl nur in solchen Gegenden in Frage kommen kann, wo die sonst üblichen Treiböle schwer zu beschaffen sind.

Über die erstmalige Verwendung dieser Öle als Treibmittel hat Diesel Mitteilung gemacht<sup>1</sup>) und daran in seinem Vortrage über "Die Motorschiffahrt in den Kolonien"<sup>2</sup>) weitere Erörterungen angeknüpft.

Daß die Dieselschen Zukunftsausblicke, welche die Verwendung der fetten Öle im größeren Maßstabe für wahrscheinlich halten, nicht in Erfüllung gehen werden, ist nach den Erfahrungen dieses Krieges wohl als sicher anzunehmen.

Das von Diesel besonders ins Auge gefaßte Erdnußöl aus Arachis hypogaea L. zeigt folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 15°C: 0.915

Flammpunkt: 233 °

Elementaranalyse: H=11.41%, C=74.7% und O+N=13.86%. Unterer Heizwert (kalorimetrisch bestimmt) 8823 WE.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. d. dtsch. Ing. 1911, S. 1348.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Verhandlungen d. Kolonial-Techn. Kommission, 1911 Nr. 2.

Tabelle 31.
Analysen von vegetabilischen Ölen 1).

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Palmöl	Erdnußöl	Baumwoll- samenöl	Sesamöl	Durch- schnitt
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c} \text{Viskosit"at} \begin{cases} 50^{\circ} \\ 100^{\circ} \end{cases} \\ \text{Flammpunkt} \\ \text{Brennpunkt} \\ \text{Erstarrungspunkt} \\ \text{Entz"undungstemperatur} \\ \text{Feuchtigkeit} \\ \text{Verunreinigungen} \\ \text{Heizwert} \\ \text{C} \\ \text{H} \\ \end{array} $	$3.47^{\circ}$ $1.27^{\circ}$ $280^{\circ}$ C $325^{\circ}$ C $27-42^{\circ}$ $400^{\circ}$ C $3.10^{\circ}$ $4.25^{\circ}$ $9286$ WE $76.80^{\circ}$ $11.90^{\circ}$	3.63° 1.47° 258° C 300° C 400° C 0.09% Spuren 9306 WE 76.60% 12.10%	3.43° 1.29° 243° C 286° C 0.10% Spuren 9232 WE 77.25% 11.70%	3.37° 1.21° 257° C 299° C  0.08% Spuren 9262 WE 76.80% 12.13%	0.9210 3.47° 1.31° 259.5° C 302.5° C 9273 WE 77.10% 11.90% 10.60%

## Tabellarische Übersicht über Ausdehnungskoeffizienten, spezifische Wärme und Verdampfungswärme verschiedener flüssiger Brennstoffe.

Ausdehnungskoeffizient.

Die Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten ist besonders zur Berechnung des Expansionsraumes von Transport- und Lagerbehältern wichtig.

Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  gibt denjenigen Teil des Einheitsvolumens (1 ccm) an, um den sich 1 ccm der Flüssigkeit beim Erwärmen um 1° ausdehnt. Die nachstehende Tabelle gibt die Ausdehnungskoeffizienten der wichtigsten flüssigen Brennstoffe wieder. Für genaue Berechnungen, z. B. für die Feststellung der Menge von Lagerbeständen, muß bei solchen Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung Schwankungen unterworfen ist,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Engineer Jg. 1921, S. 138.

wie bei Rohölen, Heizölrückständen, Teeren, der Ausdehnungskoeffizient besonders ermittelt werden.

Bezeichnung	Temperatur, bei welcher der Ausdehnungskoef- fizient ermittelt wurde	Ausdehnungs- koeffizient α
Pennsylvanisches Rohöl		0.000840
Russisches Rohöl		0.000817
Wietzer Rohöl		0.000647
Boryslaver Rohöl		0.00102
Pentan		0.001589
Heptan	0 bis $30^{\circ}$	0.0012177
Oktan		0.001124
Benzin	$15 \text{ bis } 30^{\circ}$	0.00131
Petroleum	7 bis 38°	0.000992
Gasöl	15 bis 30°	0.000757
Rumänische Erdölrückstände	_	0.00073 bis 0.00079
Amerikanische Heizölrück-		
stände asphaltischer Basis	_	0.0006
Gasteer	15 bis 30°	0.000577
Koksofenteer	$15 \text{ bis } 30^{0}$	0.000575
Vertikalofenteer	$15 \text{ bis } 30^{\circ}$	0.000707
Benzol	0 bis 30°	0.001229
Toluol	200	0.001099
Xylol	200	0.001016
Teeröl	15 bis 30°	0.000676
Paraffinöl		0.000772
Alkohol (rein)	0 bis 30°	0. <b>0</b> 01101
Erdnußöl	$19.0\mathrm{bis}34.48^{\mathrm{o}}$	0.000772
Wasser		0.00018

Literatur: Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen, S. 204ff. — Holde: Untersuchung der Mineralöle und Fette III, S. 9ff. u. 101. — Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. III, S. 147ff. — Zeitschrift Petroleum vom 15. Nov. 1911.

#### Spezifische Wärme.

Soll ein flüssiger Brennstoff aus irgendeinem Grunde, sei es um Wasser abzuscheiden, Ausscheidungen von Naphtalin oder Paraffin zu lösen, oder um die Viskosität zu erniedrigen, vor der Verwendung erwärmt werden, so ist die Kenntnis der spezifischen Wärme erforderlich.

Die spezifische Wärme bedeutet diejenige Wärmemenge, ausgedrückt in Wärmeeinheiten, welche der Gewichtseinheit eines Brennstoffs zugeführt werden muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen.

Bezeichnung	Temperatur, bei welcher die spezifische Wärme bestimmt wurde	Spezifische Wärme
Pennsylvan. Rohöl S. G. 0.810		0.500
Russisches Rohöl S. G. 0.908	_	0.435
Kalifornisch. Rohöl S. G. 0.960		0.398
Wietzer Rohöl		0.403
Petroläther	00	0.4194
Benzin, amerikanisches	0	0.4134
Petroleum	18 bis 99°	0.498
Deutsches Petroleum		0.452
Galizisches Petroleum		0.473
Russisches Petroleum		0.451
Amerikanisches Petroleum		$0.451 \\ 0.455$
Gasöl aus Wietze		0.448
Benzol	21 bis 71°	0.436
Toluol	12 bis 99 °	0.440
Teeröl	12 513 55	0.60
Naphtalin (fest)	40 bis 50°	0.326
Naphtalin (flüssig)	80 bis 85°	0.396
Solaröl		0.419
Rotöl.		0.453
Gasöl	_	0.416
Paraffinöl		0.433
Schweres Paraffinöl		0.453
Alkohol	400	0.648
Alkohol	800	0.769

Literatur: Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, S. 144ff. — Holde: Untersuchung der Mineralöle u. Fette III, S. 11ff. — Gräfe: Zeitschrift Petroleum, 1907, II, Nr. 13. Karawajew ib. 1914, IX, Nr. 15.

### $V\,e\,r\,d\,a\,m\,p\,f\,u\,n\,g\,s\,w\,\ddot{a}\,r\,m\,e.$

Wenn der flüssige Brennstoff vor der Verbrennung verdampft werden muß, so ist zur Berechnung der erforderlichen Wärmezufuhr die Kenntnis der Verdampfungswärme erforderlich.

Man unterscheidet zwischen totaler und eigentlicher Verdampfungswärme. Die eigentliche Verdampfungswärme ist diejenige Anzahl von Wärmeeinheiten, welche gebraucht wird, um die Gewichtseinheit einer Flüssigkeit in Dampf von derselben Temperatur zu verwandeln, oder welche bei der Kondensation des Dampfes frei wird. Die totale Verdampfungswärme ist gleich der eigentlichen + derjenigen Anzahl von Wärmeeinheiten, welche erforderlich ist, um die Flüssigkeit von Zimmertemperatur auf die Verdampfungstemperatur zu erhitzen.

Bezeichnung	Temperatur des Dampfes	Verdampfungswärme
Rohöle und Petroleum	$92^{0}\ 80.1^{0}\ 110.8^{0}$	130 bis 190 (total) 79.6 74 92.91 83.55 205.07

Literatur: Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, S. 161ff. — Neumann: Zeitschr. d.Ver. dtsch. Ing., S. 330ff. — Holde: Untersuchung der Mineralöle und Fette 3. Aufl., S. 14ff.

#### Zehntes Kapitel.

# Über Ölfeuerungen.

Die Ölfeuerung und ebenso die Gasfeuerung hat gegenüber der Verheizung fester Brennstoffe den Vorteil einer bequemeren Bedienung, leichteren Regelung und größeren Sauberkeit. Als weitere Vorzüge treten hinzu der höhere Nutzeffekt, welcher bei Ölfeuerungen bis 85% beträgt und bedingt ist durch die vollkommenere Verbrennung und den kleineren Luftüberschuß-Koeffizienten (1.2—1.5, bei festen Brennstoffen 1.5—2.0), sowie die Möglichkeit der Erzielung höherer Flammentemperaturen.

Der größere Wärmeeffekt, bezogen auf die Raumeinheit, macht die flüssigen Brennstoffe besonders zur Beheizung von Schiffskesseln geeignet, abgesehen von der Zeit- und Arbeitsersparnis beim Bunkern und der leichteren Stapelung.

Die Ölfeuerungsanlagen bestehen im wesentlichen aus folgenden 3 Teilen:

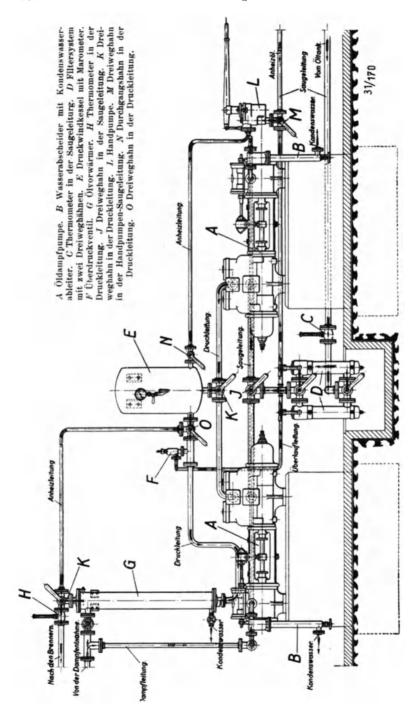
Dem Vorratsbehälter für den Brennstoff, welcher zweckmäßig mit einer Heizanlage zu versehen ist,

der Pumpstation (Abb. 32)

und den eigentlichen Brennern (Zerstäubern), die vor dem Feuerraum angeordnet sind (Abb. 33).

Die Zerstäuber müssen derart eingerichtet sein, daß das Verhältnis von Brennstoffmenge zur Verbrennungsluft während des Betriebes konstant bleibt, was nur durch eine möglichst innige Mischung von Öl und Luft erreichbar ist.

Man verwendet heute allgemein die Düsenzerstäuber, welche als einfache Druckzerstäuber gebaut werden oder mit Dampf



oder Preßluft arbeiten. Bei den Druckzerstäubern (Zentrifugal-System, Bauart Körting) wird das Öl der Düse unter Drucken von 6—12 Atm. zugeführt, in der Düse selbst durch eine Art Schraubengang in eine rotierende Bewegung versetzt, die sich im Feuerraum in Form eines kurzen Ölkegels auswirkt.

Die Dampf- und Druckluft-Zentrifugalzerstäuber sind ähnlich konstruiert, mit dem Unterschiede, daß neben der Öldüse eine zweite für den Austritt des Dampfes oder der Preßluft angebracht ist. Die Zufuhr von Dampf oder Preßluft hat zur Folge, daß

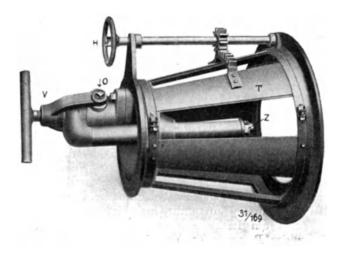


Abb. 33. Zentrifugalzerstäuber mit Luftschieber.
(Bauart Körting.)

7. Luftschieber. Z. Zerstäuber. O Ölzutritt. zum Zerstäuber

T Luftschieber. Z Zerstäuber. OÖlzutritt zum Zerstäuber. V Bügelverschluß. H Stellvorrichtung für Luftschieber.

der Ölkegel von einem Dampf- oder Luftdruckmantel umgeben wird, welcher die Flammenlänge vergrößert. Es läßt 'sich hier eine rauchfreie Verbrennung auch bei Drucken unter 1 Atm. erzielen und außerdem arbeiten diese Apparate geräuschloser.

Bei Feuerungen mit geringerer Leistung verwendet man mit Vorteil die einfachen Dampfstrahl- oder Druckluftzerstäuber, bei welchen das Öl aus einem erhöhten Behälter den Düsen zufließt und durch die lebendige Energie des Dampfstrahles oder der Druckluft zerteilt wird.

Der Feuerraum ist allgemein derart ausgebildet, daß die Flamme gegen ein Mauerwerk schlägt, so daß die Kesselwände von dieser nicht berührt werden.

Die Wahl für das eine oder andere System richtet sich nach dessen Verwendungszweck. Gegenüber den Dampstrahlzerstäubern haben die Preßluft-Apparate den Vorteil der Unabhängigkeit von einer Dampfquelle und der geringeren Kosten der Gewinnung von Preßluft im Vergleich zu Dampf. Zudem sind die mit Preßluft arbeitenden Apparate leichter regulierbar und die erreichbaren Flammentemperaturen sind meist höher. Auch ist die Dampfstrahlzerstäubung nicht überall anwendbar, wie z. B. in der Metallindustrie, wo besonders hohe Temperaturen in Frage kommen und die Wasserdämpfe nachteilig auf das Metall einwirken können. Ebenso wird man stark wasserhaltige Öle oder Teerprodukte nicht mit Dampf zerstäuben, um den Wasserballast nicht unnötigerweise zu erhöhen.

Die Ansprüche, welche an Heizöle gestellt werden, sind weniger hoch als die für Treiböle. So lassen sich Teer- und schwere Erdölrückstände anstandslos verfeuern, sofern dafür Sorge getragen wird, daß durch Anwärmen der Vorratsbehälter und Druckleitungen der Flüssigkeitsgrad des Öles innerhalb normaler Grenzen bleibt und das Öl frei von mechanischen Verunreinigungen ist.

Der höhere Zersetzungsgrad der Steinkohlenteerprodukte¹) macht sich auch bei deren Verwendung zu Heizzwecken des öfteren durch unvollkommene Verbrennung und damit verbundene Rußbildung unangenehm bemerkbar, ein Übelstand, dem selbst bei vermehrter Luftzufuhr nicht immer abzuhelfen ist. Dem läßt sich am leichtesten begegnen durch äußerst feine Zerstäubung des Brennstoffes, Vorwärmung des Öles und der Verbrennungsluft. Besonders das letztere ist wichtig und sollte auch aus wirtschaftlichen Gründen stets der Fall sein.

Im folgenden soll noch gezeigt werden, wie sich die Verbrennungstemperatur aus dem Heizwert und der Elementaranalyse des Brennstoffes berechnen läßt.

Bezeichnet man mit L das Gewicht der theoretischen Luftmenge, so setzt sich letzteres zusammen aus:

0.77 L kg Stickstoff

und

0.23 L kg Sauerstoff,

Das Gewicht der Verbrennungsgase setzt sich demnach zusammen aus:

 $C \times 0.0367$  kg Kohlensäure  $L \times 0.77$  kg Stickstoff  $H \times 0.09$  kg Wasser (Dampf)

G':l : G ao

<sup>1)</sup> Siehe S. 38.

(C und H bedeuten die Gewichtsprozente an Kohlenstoff und Wasserstoff des Öles).

Die spez. Wärme beträgt für:

$$\begin{array}{ccc} {\rm CO_2} & 0.214 \\ {\rm H_2O~(Dampf)} & 0.48 \\ {\rm N} & 0.244 \end{array}$$

Daraus ergibt sich die Verbrennungstemperatur T (bei theoretischer Luftmenge)

$$T = \frac{\text{Unterer Heizwert}}{\text{C} \times 0.0367 \times 0.214 + \text{H} \times 0.09 \times 0.48 + \text{L} \times 0.77 \times 0.244}}$$

Bei  $20\,\%$  Luftüberschuß vergrößert sich der Nenner des Bruches um  $0.2 \times L \times 0.24$ , bei  $50\,\%$  Luftüberschuß um  $0.5 \times L \times 0.24$  usw. (0.24 = spez. Wärme der Luft).

#### Beispiel:

Unterer Heizwert 10500 W.E.

L = 14 kg (theoret. Luftmenge)

C = 84%, H = 12%, O = 4%

T = 2770 °C (theoret. Verbrennungstemperatur).

Bei 50% Luftüberschuß: T = 1925 °C.

#### Elftes Kapitel.

# Die Untersuchungsmethoden der flüssigen Brennstoffe.

#### 1. Allgemeines und Probenahme.

Eine eingehende Behandlung aller hier in Frage kommenden Untersuchungsmethoden würde den Rahmen dieses Buches weit überschreiten. Es sollen daher nur diejenigen Methoden kurz beschrieben werden, die für die Verwendung der betreffenden Materialien als Heiz- oder Treiböle von direktem Interesse sind.

Die wichtigsten Bestimmungen dieser Art sind:

- 1. Spezifisches Gewicht,
- 2. Flammpunkt,
- 3. Viskosität,
- 4. Erstarrungspunkt,
- 5. Siedeanalyse,
- 6. Wassergehalt,
- 7. Schmutzgehalt (Unlösliches),
- 8. Aschengehalt,
- 9. Elementaranalyse,
- 10. Heizwert,
- 11. Schwefelgehalt,
- 12. Naphtalingehalt,
- 13. Asphaltgehalt.

Wer sich eingehender über die Untersuchungsmethoden der in Frage kommenden Produkte unterrichten will, sei auf die vorzüglichen Werke von Holde "Untersuchung der Mineralöle und Fette", Kißling, "Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie", Gräfe,

"Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie", und Spilker, "Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle" hingewiesen.

Probenahme. Die Wichtigkeit einer richtigen Probenahme auch bei einem so gleichmäßigen Material, wie es die flüssigen Brennstoffe sind, darf nicht unterschätzt werden, denn die genaueste Analyse ist nutzlos, wenn die untersuchte Probe nicht dem Durchschnittsgehalt des betreffenden Öls entspricht.

Hat man sich überzeugt, daß das Material frei von Verunreinigungen wie Wasser, Schmutz, Schlamm oder dergleichen ist, so sind besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Probenahme nicht erforderlich. Ist dies jedoch nicht der Fall, so richtet man sich bei der Probenahme von dünnflüssigen Substanzen nach den im Anhang an erster Stelle wiedergegebenen Anweisungen (siehe S. 172 ff.). Ein einfacher Apparat zur Entnahme eines genauen Durchschnittsmusters aus größeren Behältern wird auch von P. M. Edmund Schmitz1) beschrieben. Liegen dickflüssige Substanzen, wie z. B. Teere, vor, so verfährt man nach Anleitung der "Kommission f. d. Lehr- u. Versuchsanstalt d. Deutsch. Ver. v. Gas- u. Wasserfachmännern"2) wie folgt:

Abb. 34.
Stechheber nach
Senger.

geschlossen

"Bei der Entnahme von Teerproben aus Gruben oder Zisternenwagen ist zu beachten, daß der Teer in seiner Zusammensetzung in verschiedenen Höhen verschieden sein kann und bezüglich seines Wassergehalts fast stets ist. Man hat daher die Probe mit Hilfe eines Stechhebers zu entnehmen, der aus einem etwa 5—10 cm weiten Rohr besteht.

Das Rohr wird langsam durch den Teer nach abwärts bewegt; es kann unten durch eine Platte verschlossen werden, die nach dem Durchstoßen der Teerschicht an einer Schnur gegen die

<sup>1)</sup> Zeitschr. Petroleum IX. Jahrgang, S. 978.

<sup>2)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1911, S. 696.

untere Öffnung herangezogen wird. Teerproben sind stets in einer Menge von etwa 10 kg einzusenden."

Als Stechheber kann der von Senger<sup>1</sup>) beschriebene Apparat. Abb. 34, gute Dienste leisten.

## 2. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgt am einfachsten mittels Aräometers.

Die amtlich geeichten Normalthermoaräometer, die in Sätzen für leichte, mittlere und schwere Mineralöle in den Handel kommen, geben die genauesten Werte. Diese Aräometer sind am unteren Ende als Thermometer ausgebildet, auf denen die Temperatur des zu prüfenden Öls direkt abgelesen werden kann. Die Umrechnung auf die Normaltemperatur von  $+15\,^{\circ}$  erfolgt nach der von Mendelejeff ausgearbeiteten Korrekturtabelle.

Korrekturtabelle nach Mendelejeff.

Für spez. Gewicht	Korr. pro 1° C Temperatur- unterschied	Für spez. Gewicht	Korr. pro 1° C Temperatur- unterschied
von 0.700-0.720	0.000820	von 0.860—0.865	0.000700
, 0.720-0.740	0.000818	" 0.865—0.870	0.000692
, 0.740-0.760	0.000800	" 0.870—0.875	0.000685
, 0.760-0.780	0.000790	" 0.875—0.880	0.000677
, 0.780-0.800	0.000780	" 0.880—0.885	0.000670
, 0.800-0.810	0.000760	" 0.885—0.890	0.000660
, 0.810-0.820	0.000760	" 0.890—0.895	0.000650
, 0.820-0.830	0.000750	" 0.895—0.900	0.000640
, 0.830-0.840	0.000740	" 0.900—0.905	0.000630
, 0.840-0.850	0.000720	" 0.905—0.910	0.000620
, 0.850-0.860	0.000710	" 0.910—0.920	0.000600

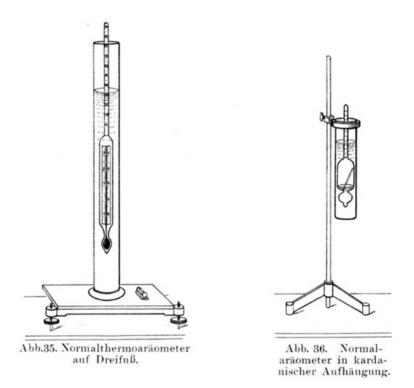
Für je ein Grad Temperaturdifferenz der Versuchstemperatur gegenüber der Normaltemperatur hat man den in der Tabelle angegebenen Wert zu addieren, wenn die Versuchstemperatur höher als 15°C ist, bzw. zu subtrahieren, wenn sie niedriger als 15°C ist. Für pennsylvanisches Erdöl und dessen Destillationsprodukte ist von der Normal-Eichungskommission eine Tabelle ausgearbeitet worden (Verlag von Julius Springer in Berlin), aus der man die korrigierten Werte direkt entnehmen kann.

Bei der Bestimmung des spez. Gewichts mittels Aräometers ist zu beachten, daß das Verhältnis zwischen dem Durchmesser des Glaszylinders, der das zu prüfende Öl aufnimmt, und dem Durch-

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1902, S. 841.

messer des Aräometers ein angemessenes ist. Man nimmt für die Normalthermoaräometer Glaszylinder von 5—6 cm Weite. Für die kleineren Normalaräometer ohne Thermometer, die zur Anwendung kommen, wenn nur kleinere Ölmengen zur Verfügung stehen, finden Glaszylinder von 3—3.5 cm Durchmesser Verwendung.

Der Glaszylinder muß bei der Ablesung senkrecht stehen, damit die Spindel vollständig frei in der Mitte schwebt. Man er-



reicht dies dadurch, daß man den Zylinder auf eine durch drei Stellschrauben verstellbare Glasplatte stellt oder eine kardanische Aufhängung benutzt.

Abb. 35 zeigt Normalthermoaräometer auf Dreifuß.

Abb. 36 zeigt kleines Normalaräometer ohne Thermometer, ca. 16 cm lang, in kardanischer Aufhängung.

Damit das Aräometer sicher die Temperatur des Öls annimmt, beläßt man es vor dem Ablesen ca.  $^{1}/_{4}$  Stunde darin.

Für die Ablesung des spez. Gewichts ist diejenige Stelle der Spindelskala maßgebend, an der die ebene Fläche des Öls die Skala schneidet. Da sich aber das Öl infolge der Oberflächenspannung an dem Aräometer hochzieht und einen Meniskus bildet, siehe Abb. 37, muß man diese Schnittlinie durch Schätzung ermitteln. Am besten bringt man zu diesem Zwecke das Auge in eine solche Höhe, daß man von unten gegen den Flüssigkeitsspiegel sieht; die Grenzlinie ist dann am genauesten ablesbar. Bei dunklen Ölen, bei denen dieses Verfahren nicht anwendbar ist.

liest man am oberen Wulstrande ab und addiert 0.0015 oder 0.0010 zu dem gefundenen Gewicht hinzu, je nachdem die Papierskala kleiner oder größer als 16 cm ist.

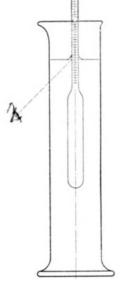


Abb. 37. Ablesung eines Aräometers.

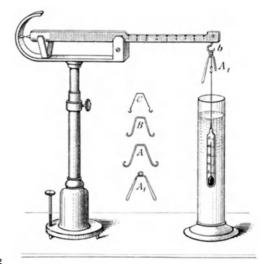


Abb. 38. Mohr-Westfalsche Wage.

Liegen nur geringe Mengen Öl zur Untersuchung vor, so bedient man sich der Mohr-Westfalschen Wage, Abb. 38, oder des Pyknometers, Abb. 39.

Das abgebildete Pyknometer stellt die bewährteste Form dieser Instrumente dar. Es ist mit Thermometer und Steigrohr versehen und wird in Größen von 10-50 ccm Inhalt geliefert. Das Pyknometer wird zunächst leer gewogen (Gewicht a g), dann mit Wasser von 15 °C (Gewicht b g). b-a stellt den Wasserwert bzw. das Volumen des Pyknometers dar.

Nun füllt man nach sorgfältiger Austrocknung das vorher auf einige Grad unter  $15\,^{\rm o}$  C gebrachte Öl in das Pyknometer



ein, wobei man darauf achtet, daß das Öl keine Luftblasen enthält, und das man das Thermometer so einsetzt, daß keine Luftblase im Gefäß zurückbleibt. Darauf läßt man die Temperatur langsam auf 15° steigen, wischt in dem Augenblick, wo diese Temperatur erreicht ist, die überstehende Ölkuppe vom Steigrohr ab, verschließt dieses mit der Glaskappe und säubert das Pyknometer äußerlich, indem man es vorsichtig mit den Fingerspitzen am Halse (nicht am Gefäßbauch) anfaßt.

Die dritte Wägung des jetzt mit Öl gefüllten Pyknometers möge c g Gewicht ergeben, dann ist das spez. Gewicht des Öls bei  $15\,^{\circ}$  C

$$d = \frac{c - a}{b - a}$$

Der Gebrauch der Mohrschen Wage muß als bekannt vorausgesetzt werden.

Abb. 39.
Pyknometer
(aus Holde:
Mineralöle).

Häufig findet man die spez. Gewichte von Ölen nach Beaumégraden angegeben. Diese können nach folgender Tabelle leicht auf die spez. Gew. umgerechnet werden.

Grade Beaumé	Dichte	Grade Beaumé	Dichte	Grade Beaumé	Dichte
10	1.0000	32	0.8641	54	0.7608
11	0.9929	33	0.8588	55	0.7567
12	0.9859	34	0.8536	56	0.7526
13	0.9790	35	0.8484	57	0.7486
14	0.9722	36	0.8433	58	0.7446
15	0.9655	37	0.8383	59	0.7407
16	0.9589	38	0.8333	60	0.7368
17	0.9523	39	0.8284	61	0.7329
18	0.9459	40	0.8235	62	0.7290
19	0.9395	41	0.8187	63	0.7253
20	0.9333	42	0.8139	64	0.7216
21	0.9271	43	0.8092	65	0.7179
22	0.9210	44	0.8045	66	0.7142
23	0.9150	45	0.8000	67	0.7106
24	0.9090	46	0.7954	68	0.7070
25	0.9032	47	0.7909	69	0.7035
26	0.8974	48	0.7865	70	0.7000
27	0.8917	49	0.7821	75	0.6829
28	0.8860	50	0.7777	80	0.6666
29 ,	0.8805	51	0.7734	85	0.6511
30	0.8750	52	0.7692	90	0.6363
31	0.8695	53	0.7650	95	0.6222

#### 3. Entflammungspunkt (Flammpunkt).

Die Bestimmung des Flammpunktes dient zur Kennzeichnung der Feuergefährlichkeit eines flüssigen Brennstoffs. Durch

diese Bestimmung wird ermittelt, auf welche Temperatur die zu untersuchende Flüssigkeit erwärmt werden muß, damit die entweichenden Dämpfe mit der Luft ein explosives Gemisch bilden. Das Resultat der Bestimmung muß verschieden fallen, je nach der Bauart des Apparates. in dem sie vorgenommen Besonders wird. große Unterschiede werden sich zeigen, wenn man die Probe einmal in einem schlossenen. das andere Mal in einem offenen Behälter vornimmt. Im offenen Behälter werden durch den unvermeidlichen Linftzug die Dämpfe zum Teil weggeführt und da-

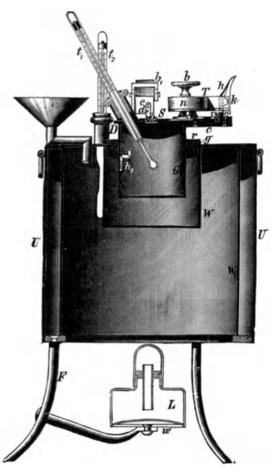


Abb. 40. Abelscher Petroleumprober (aus Holde: Mineralöle).

durch der Flammpunkt höher ausfallen.

Zur Bestimmung des Flammpunktes stehen drei Apparate zur Verfügung:

einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungspunktes auf Barometerstand ihm entsprechenden Entflammungspunkt (nach Holde) Tabelle 32. normalem Umrechnung des bei en bei

Barometerstand in Millimetern

785		0.000000000000000000000000000000000000
98		19.02 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
27.2		20020 20020
022		19.94 20.04
765		19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 1
092	rs	19.00
755	Thermometers	18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18. 18.
150	mon.	18.7 19.2 19.2 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2 20.2 2
745	Ther	18.5 19.0 19.5 19.5 19.5 19.5 19.5 19.5 19.5 19.5
740	2	18.3 19.8 19.8 19.8 20.8 22.3 22.3 22.3 22.3 24.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25.3 25
735	eilig	18.1 18.6 19.1 19.6 20.1 22.1 22.1 22.1 23.1 23.6 23.6 23.6
730	ertt	18.0 19.0 19.5 20.0 20.0 20.5 21.0 21.5 22.0 22.0 22.5 22.5 22.5 23.5 23.5 23.5
725	punu	2223 2223 2233 2233 2233 2233 2233 223
720	les h	17.6 18.1 18.1 19.1 19.6 20.1 22.1 22.1 22.6 23.1 23.1 23.1
715	en d	17. 18. 18. 18. 18. 19. 19. 19. 19. 19. 19. 19. 19. 19. 19
710	Frad	17.3 18.3 18.3 18.3 19.3 19.3 20.3 20.3 21.3 22.3 22.3 22.3 23.3 3
705	ch (	17.1 18.1 18.1 18.1 19.1 20.1 20.1 22.1 22.1 22.1 22.1 23.1
200	e na	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0
695	ınkt	16.7 17.7 18.7 18.7 19.7 19.7 19.7 19.7 19.7 19.7 19.7 19
069	ds S	16.6 17.1 17.1 18.1 19.1 19.1 22.1 22.1 22.1
685	u n u	16.4 17.4 17.9 17.9 18.9 19.9 19.9 20.9 20.9 21.9 22.1 22.1 22.1
089	Entflammungspunkte nach Graden des hundertteilige	16.2 11.2 11.2 11.7 11.7 11.7 11.7 11.7 11
675	Enti	220.1 220.1 220.1 220.1 221.1 221.1 221.1 221.1
029		15.9 16.4 11.9 17.9 17.9 18.9 19.4 19.9 20.9 20.9 21.9
665		2003 2003 2003 2003 2003 2003 2003 2003
099		16.2 16.2 17.2 17.2 17.2 18.2 19.2 19.2 19.2 19.2 19.2 19.2 19.2 19
655		15.6 16.1 16.6 17.1 17.1 17.6 17.1 18.6 19.1 19.1 19.1 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20.0 20
650		25.55 11.65.0
- 1		

Der Abelsche Prober, der Pensky-Martenssche Apparat,

der offene Tiegel.

Für die beiden ersten Apparate sind bestimmte Abmessungen vorgeschrieben, um für amtliche Untersuchungen sowie für den internationalenVerkehr vergleichbare Resultate erzielen **Z**11 können. Die Apparate werden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht und von der Firma Sommer & Runge in den Handel gebracht.

Der Abelsche Prober. Abb. 40, besteht aus einem Wasserbad W. dem zur Aufnahme derFlüssigkeit dienenden Gefäß G, sowie Verschlußdeckel Der letztere trägt ein Thermometer zur Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit, eine Zündvorrichtung und ein Triebwerk, welches gestattet, das Zündflämmchen während einer stimmten Zeitdauer in G einzusenken.

Die Bestimmung des Flammpunktes einer Flüssigkeit, z. B. einer Petroleumprobe, soll im folgenden näher beschrieben werden.

Gefäß G wird aus dem Apparat herausgenommen,

auf einer genau horizontalen Platte aufgestellt und, nach Entfernung des Deckels bis zur Marke  $h_1$  mittels einer Pipette mit dem zu untersuchenden Petroleum gefüllt. Dabei ist zu vermeiden, daß die oberhalb der Marke befindlichen Gefäßwandungen mit der Flüssigkeit benetzt werden.

Unterdessen hat man das Wasserbad W durch Eingießen von heißem Wasser in den Trichter C auf eine Temperatur von 55°C gebracht, die mittels des Spirituslämpchens L während des Probens aufrechterhalten wird.

Man setzt nun G mit Deckel in den in der Mitte von W eingelöteten Hohlraum ein, entzündet das Zündflämmchen, das durch entsprechendes Vor- und Rückwärtsschieben des Dochtes auf dieselbe Größe zu bringen ist wie die auf dem Deckel befindliche Vergleichsperle, und betätigt das Triebwerk jedesmal, wenn das Thermometer um einen halben Grad gestiegen ist. Durch das Triebwerk wird das Zündflämmchen 2 Sekunden lang in den oberhalb der Marke h, befindlichen, mit Dampfluftgemisch gefüllten Raum eingetaucht. Bei Annäherung an den Flammpunkt beobachtet man ein Größerwerden des Zündflämmchens, das von einer Art Aureole umgeben erscheint. Als Flammpunkt gilt derjenige Punkt, bei dem das blitzartige Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche Gewöhnlich ist damit ein des Petroleums ausdehnt, auftritt. Verlöschen des Zündflämmchens verbunden.

Der Abelsche Apparat dient hauptsächlich zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum, der in Deutschland nicht niedriger als 21 °C liegen darf. Erfüllt eine Petroleumsendung diese Bedingung nicht, so wird sie zur Einfuhr nicht zugelassen.

Für genaue Bestimmungen ist die Berücksichtigung des Barometerstandes erforderlich. Die Umrechnung auf Normalbarometerstand erfolgt nach Tabelle 32.

Bei Brennstoffen, die unter  $21\,^{\circ}$ C entflammen, wie Benzin, Benzol usw., muß das Gefäß G durch Einsetzen in kaltes Wasser oder Eiskochsalzmischung abgekühlt werden.

Bei über  $50^{\circ}$  C entflammenden Substanzen füllt man den Luftraum zwischen Wasserbad und Petroleumbehälter mit Mineralschmieröl und hält das Wasserbad auf einer Temperatur, die  $15^{\circ}$  C höher liegt, als der durch einen Vorversuch annähernd ermittelte Flammpunkt.

Man kann so Öle bis zum Flammpunkt von 80° testen.

Für höhere Temperaturen kommt der Pensky-Martenssche Apparat, Abb. 41, in Frage. Er zeigt prinzipiell dieselbe Anordnung, wie der Abelsche Apparat mit der Abänderung, daß

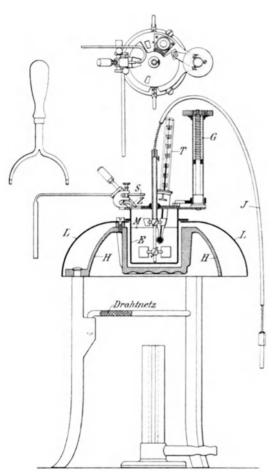


Abb. 41. Pensky-Martens-Prober (aus Holde: Mineralöle).

die Erwärmung nicht durch ein Wasserbad. sondern durch direkte Flamme bewirkt wird. Auch wird die Zündflamme nicht durch ein Triebwerk eingetaucht. sondern von Hand durch die Vorrichtung G. Um jede Überhitzung des Öls zu vermeiden, ist das Gefäß E mit einem Rührwerk versehen, das durch eine biegsame Leitung von Hand betätigt wird.

Es kann auch nacheinfacherUmänderung durch eine Raabesche Turbine oder einen Elektromotor angetrieben werden 1) (siehe Abb. 42). Dies ist besonders dann zu empfehlen. wenn viele oder hochtestende Ölezu untersuchen sind, da die Hand

durch das Hin- und Herdrehen des Rührers leicht ermüdet. Zwecks Ausführung der Bestimmung füllt man das Gefäß E bis zur Marke M mit dem zu untersuchenden Öl, setzt dann den

<sup>1)</sup> Schmitz: Chemiker-Zeit. 1919, S. 1107.

Deckel nebst Rühr- und Zündvorrichtung auf und heizt mittels des daruntergestellten Brenners langsam an, und zwar so. daß das Thermometer T pro Minute um ca. 4—60 ansteigt. zeitig betätigt man das Rührwerk J und läßt das Zündflämmchen Zzunächst von 2 zu 20, später, wenn es beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad eintauchen. Der Flammpunkt gibt sich durch deutliches Aufflammen der Dämpfe kund.

Die dritte Methode, Prüfung im offenen Tiegel, ist besonders für solche Flüssigkeiten zu empfehlen, welche, wie rohes Erdöl oder Teer, freies Wasser enthalten. Dieses stört bei den vorher erwähnten Apparaten die Beobachtung des Flammpunktes oft erheblich, indem der aufsteigende

Wasserdampf die Zündflamme

Verlöschen bringt.

Der übliche Apparatzur Bestimmung des Flammpunktes im offenen Tiegel, wie er gewöhnlich zur Prüfung von Eisenbahnölen Verwendung findet, besteht nach Abb. 43 aus einem 4 cm hohen und 4 cm weiten Porzellantiegel a, der mit einem Einsatz h in einem Sandbade steht. Das Sandbad trägt einen Arm m zum Festhalten des Thermometers, sowie einen seitlichen Ansatz i. an den mittels des Bolzens k das Zündrohr g angelenkt ist.

Bei Ausführung einer Bestimmung füllt man zunächst den Tiegel bis 1 cm unter den Rand mit Öl. setzt dann das Thermometer ein und erhitzt das Sandbad so, daß der Temperaturanstieg nicht mehr als 4-6° in der Minute beträgt. Während der letzten 15 Grad

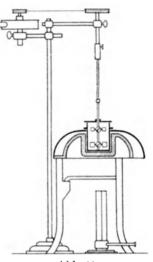


Abb. 42. Rührvorrichtung zum Pensky-Martens-Prober.

vor Erreichung des Flammpunktes soll die Temperatur nicht mehr als 3-40 minutlich steigen. Zur jedesmaligen Prüfung auf Entflammbarkeit dreht man das Zündrohr g mittels des Griffes o in die horizontale Lage. In dieser Lage ist die Flammenspitze des Zündrohres dem Öl auf 2-3 mm genähert und bewirkt, sobald die Temperatur hoch genug ist, ein kurzes Aufflammen der entwickelten Dämpfe.

Brennpunkt.

Der Brennpunkt ist diejenige Temperatur, bei welcher die Oberfläche auf vorübergehende Annäherung einer Flamme andauernd brennt. Er liegt 20—60° oberhalb der Temperatur des Flammpunktes. Seine Bestimmung hat kein besonderes Interesse,

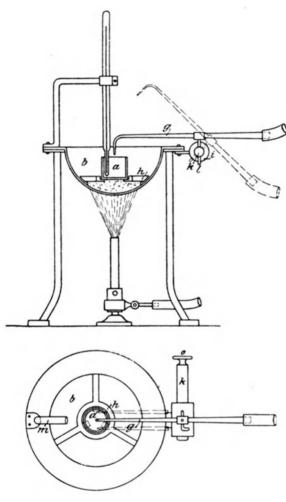


Abb. 43. Flammpunktbestimmung im offenen Tiegel (aus Holde: Mineralöle).

da die Kenntnis desFlammpunktes genügt, um ein Urteil über eine bestimmte Ölsorte in bezug auf Brennfähigkeit zu erlangen.

#### 4. Viskosität.

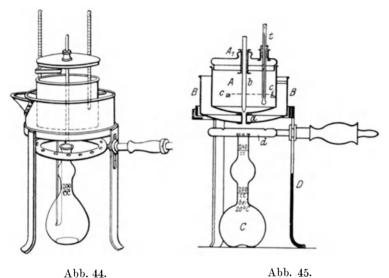
Die Viskosität oderZähflüssigkeit ist der Quotient aus der Ausflußzeit von 200 ccm Öl bei der Versuchstemperatur derienigen und von 200 ccm Wasser bei 20°. Als Apparat zur Bestimmung dieser Ausflußzeit ist in Deutschland allge- $\operatorname{der}$ mein Englersche<sup>1</sup>) (Abb. 44 u. 45) in Gebrauch. Dieser soll im nachstehenden beschrieben werden.

Er besteht aus einem Ausflußgefäß A, in welches in der Mitte des Bodens das aus

¹) Eine neue Viskosimeter-Konstruktion von Holde (Zeitschr. Petroleum XIII Nr. 14, S. 509) vermeidet verschiedene Mängel des Englerschen Viskosimeters, so z. B. das breite Ölgefäß, das die Temperatureinstellung erschwert, und das unbequeme Einstellen des Ölniveaus auf die 3 Markenspitzen. Der Apparat befindet sich aber noch im Versuchsstadium.

Platin bestehende Ausflußröhrchen eingelötet ist. Gefäß A kann durch das umgebende Heizbad B auf die Versuchstemperatur erwärmt werden. Das Ausflußröhrchen wird durch einen Holzstab b verschlossen. Thermometer t dient zur Bestimmung der Versuchstemperatur.

Die Abmessungen des Apparats sind durch Vereinbarung zwischen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, dem Kgl. Preuß. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde und der Badischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe genau festgesetzt. Die Richtigkeit der einzelnen Maße wird durch Eichung



Englersches Viskosimeter, Ansicht.

Englersches Viskosimeter, Schnitt (aus Holde: Mineralöle).

seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bestätigt.

Zur Ausführung einer Bestimmung füllt man das Gefäß A, nachdem man es sorgfältig gereinigt und auf einer Platte genau horizontal aufgestellt hat, mit dem zu untersuchenden Öl so weit an, daß die an den Seitenwänden angebrachten Marken bei der Versuchstemperatur mit ihren Spitzen noch gerade sichtbar sind. Mittels des Heizbades, das je nach der verlangten Temperatur mit Wasser oder Öl gefüllt wird und das durch einen verstellbaren kranzförmigen Brenner geheizt wird, stellt man die gewünschte Versuchstemperatur her, wobei man anfangs durch Rühren mit

dem Thermometer den Temperaturausgleich befördert. Nun gibt man durch Hochziehen des Holzstabes die Ausflußöffnung frei und läßt 200 ccm in einen daruntergestellten Meßkolben auslaufen. Man bestimmt die Ausflußzeit mittels einer Stoppuhr und dividiert sie durch die Zeit, die in demselben Apparat erforderlich ist, um 200 ccm Wasser bei 20° ausfließen zu lassen. Diese Zeit ist aus dem jedem Apparat beigefügten Eichschein ersichtlich (in der Regel 52 Sekunden). Es empfiehlt sich, dieselbe von Zeit zu Zeit zu kontrollieren, da die Genauigkeit der Messungen bereits durch geringe Deformation der Ausflußdüse stark beeinträchtigt wird. Zu diesem Zwecke muß der Apparat durch sorgfältige Reinigung mit Benzol, Alkohol und Äther derart von jeder Spur von Öl gesäubert werden, daß das Wasser vollkommen netzt. Dauerte also die Auslaufzeit des Öls 3 Minuten und 28 Sekunden, so ist die Viskosität gleich 208:52 = 4 Englergrade.

Alle zur Untersuchung gelangenden Öle müssen vorher durch ein Sieb von 0.3 mm Maschenweite gegeben werden, um Verunreinigungen, welche das Platinröhrchen verlegen können, zurückzuhalten.

Als geeignete Versuchstemperaturen müssen 20, 50 und 80°C bezeichnet werden. Die Bestimmung bei letzterer Temperatur ist besonders deshalb zu empfehlen, weil sie der in der Düse des Dieselmotors herrschenden entspricht¹). Die erhaltenen Werte können zu einer Kurve vereinigt werden, aus der die Ausflußzeiten für alle dazwischenliegenden Wärmegrade entnommen werden können.

Zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Petroleum und anderen leichtflüssigen Destillaten dient ein dem Englerschen ähnliches, von Ubbelohde konstruiertes Viskosimeter, auf dessen Beschreibung verzichtet werden kann, da man bei Brennstoffen, deren Leichtflüssigkeit augenscheinlich ist, nur selten genaue Zähflüssigkeits-Bestimmungen ausführt.

# 5. Erstarrungspunkt.

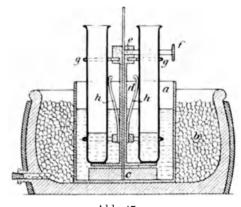
Zur Prüfung des Verhaltens eines Öls in der Kälte muß dasselbe ohne Erschütterung abgekühlt werden, da durch Bewegung die gebildeten netzartigen Paraffin- und Pechausscheidungen wieder zerstört werden. Die Abkühlungsdauer soll mindestens 1 Stunde betragen, da die Temperatur der Umgebung sich dem

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Rieppel: Zeitschr. d. Ver. dtsch. Ing. 1907, S. 615.

Öl nur langsam mitteilt und auch die Ausscheidung der Paraffinteilchen eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt.

Es sind zur Bestimmung des Erstarrungspunktes verschiedene Verfahren ausgearbeitet worden, von denen aber hier nur ein einfaches für die Zwecke der Brennstoffuntersuchung genügendes beschrieben werden soll.

Zunächst muß durch einen Vorversuch festgestellt werden, bei welcher Temperatur ungefähr das Öl erstarrt. Man füllt es zu diesem



 ${\bf Abb.~47.}$  Kältepunktprüfer (aus Holde: Mineralöle).

Zwecke in einen mit Thermometer versehenen Glaszylinder, Abb. 46, kühlt in einer Eis-Kochsalzmischung ab und prüft von Zeit zu Zeit durch Neigen des Glases, unter Herausnehmen aus der Kältemischung, auf Konsistenz. Ist so eine annähernde Erstarrungstemperatur gefunden, so bereitet man unter Zuhilfenahme der nachstehenden Tabelle 33 eine dieser Temperatur entsprechende Salzlösung und stellt diese unter Benutzung eines emaillierten Topfes in eine Eis-Kochsalzmischung (2:1).

Die zu untersuchenden Ölproben sind unterdessen in Reagenzgläser bis zu der in 3 cm Höhe angebrachten Marke eingefüllt worden. Die Gläser werden nun in die Salzlösung eingestellt und 1 Stunde lang sich selbst überlassen (Abb. 47). Nach Ablauf dieser Zeit prüft man die Konsistenz mittels eines hineingebrachten Glasstabes. Haftet der Glasstab so fest im Öl, daß das Reagenzglas beim Versuch, den Stab herauszuziehen, mit angehoben wird, so bezeichnet man das Öl als dicksalbig bei der betreffenden

Temperatur. Haftet der Glasstab nicht, so bezeichnet man es als dünnsalbig.



Abb. 46. Reagenzglas mit Thermometer (aus Holde: Mineralöle).

	Gefrierpunkte von Lösungen enthaltend in 100 Teilen Wasser:						
0 0	-3°	4°	-5°	-8.7°	—10°	—14°	—15 bis 15.4°
Eis	13 T. Kali- salpeter	u. 2 T.	13 T. Kali- salpeter u. 3.3 T. Kochsalz	Chlor- barium		20 T. Salmiak	25 T. Salmiak

Tabelle 33.

## 6. Siedeanalyse.

Die Siedeanalyse wird in jeder der für die Erzeugung von flüssigen Brennstoffen in Frage kommenden Industrien nach einem

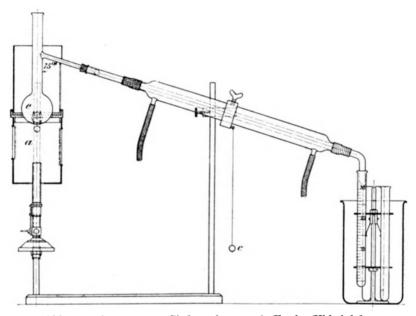
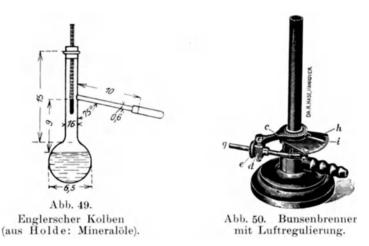


Abb. 48. Apparat zur Siedeanalyse nach Engler-Ubbelohde (aus Holde: Mineralöle).

anderen Verfahren ausgeführt. Die Annahme einer Einheitsmethode ist in absehbarer Zeit nicht zu erwarten, weil die durch die Natur der verschiedenen Brennstoffe bedingten Schwierigkeiten ganz erheblich sind. Da es nun bei der Wertbestimmung eines Brennstoffes vorteilhaft ist die in seiner Herkunftsindustrie

üblichen Methoden zur Untersuchung heranzuziehen, so sollen im folgenden die einzelnen Destillationsverfahren beschrieben werden.

Zur Untersuchung der Produkte der Erdölindustrie empfiehlt der "Deutsche Verband für Materialprüfungen der Technik" den in Abb. 48 u. 49 wiedergegebenen Apparat für kontinuierliche Destillation nach Ubbelohde. Die Anwendung dieses Apparates bedeutet gegenüber dem älteren Englerschen Verfahren eine große Zeitersparnis insofern, als die Destillation hier kontinuierlich vor sich geht, während sie bei dem Englerschen Verfahren "unterbrochen" ist. Da der ältere Englersche Apparat



noch vielfach im Gebrauch ist, so sei darauf hingewiesen, daß sich die Ergebnisse der Destillation nach den beiden Methoden nicht direkt miteinander vergleichen lassen.

Nach Ubbelohde (Mitteilungen a. d. Königl. Materialprüfungsamt 1907, H. 5, S. 264) sind die Destillatmengen bei der älteren Destillationsmethode nach Engler etwa 8—12% größer als bei der ununterbrochenen Destillation.

Der Ubbelohdesche Apparat¹) zur Ausführung der Siedeanalyse besteht aus einem Englerkolben e von bestimmten Abmessungen, einem Kühler und einer Anzahl von graduierten Vorlagen, die auf einem Gestell drehbar angeordnet sind. Der Kolben steht in einem Ofen, der den Zweck hat, die von einem untergestellten Bunsenbrenner erzeugte Wärme möglichst gleichmäßig auf den Inhalt des Kolbens zu verteilen und dadurch

<sup>1)</sup> Verfertiger: Sommer & Runge, Berlin, Wilhelmstraße 122.

ein ruhiges, gleichmäßiges Sieden zu erzielen. Der Brenner ist fein regulierbar eingerichtet, Gas- und Luftzufuhr werden gleichzeitig durch einen mit Skala versehenen Hahn geregelt.

Eine sehr feinfühlige Regulierung gestattet auch die vom Verfasser<sup>1</sup>) angegebene Konstruktion (Abb. 50), bei der die Hahnverstellung und damit die Regelung der Destillationsgeschwindigkeit durch Vorwärts- oder Rückwärtsdrehen einer Schraube bewirkt wird.

Zur Ausführung einer Bestimmung füllt man 100 ccm (bei sehr hoch siedenden Ölen nur 80 ccm) des zu untersuchenden Öls in den Kolben ein. Dann entzündet man die Flamme und bringt die Flüssigkeit langsam auf die Siedetemperatur. Sobald der erste Tropfen vom Kühlerende abfällt, liest man das Thermometer, dessen Kugel die in Abb. 49 angedeutete Stellung haben muß, ab und bezeichnet diesen Punkt als Siedebeginn. Die weitere Destillation leitet man durch vorsichtiges Regulieren der Flamme so, daß in der Sekunde 2 Tropfen fallen. Das am Apparat angebrachte halbe Sekunden schlagende Pendel c erleichtert die Regulierung der Destillationsgeschwindigkeit. Die Vorlagen wechselt man beim Erreichen der Temperaturen:

150, 200, 250, 275, 300°

und liest am Schluß der Bestimmung die erzielten Destillatmengen, auf halbe Prozente abgerundet, ab.

Der Apparat kann benutzt werden zur Destillation von Erdöl und seiner Verarbeitungsprodukte. Ist das Öl wasserhaltig, so muß es zunächst durch Behandeln mit Chlorkalzium von diesem befreit werden, da sonst heftiges Stoßen und Überschäumen auftritt. Auch für Benzin ist der Apparat nach den Beschlüssen des "Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik" bei gewöhnlichen Analysen verwendbar.

Für zolltechnische Prüfungen ist der nachstehend beschriebene Apparat vorgeschrieben, doch steht nach den Beschlüssen der Internationalen Petroleumkommission<sup>2</sup>) zu erwarten, daß in absehbarer Zeit auch hier der Apparat von Ubbelohde Eingang findet.

Für die Ausführung der Siedeanalyse von Teer ist ein bestimmtes Übereinkommen nicht getroffen, trotzdem wegen der bei der Teerdestillation auftretenden Schwierigkeiten gerade hier eine einheitliche Methode wünschenswert wäre.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Chemiker-Zeit. 1910, Nr. 2, S. 11.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zeitschr. Petroleum, 17. Jan. 1912, Nr. 8, S. 403.

Von den vielen in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren soll hier nur dasjenige von Senger (Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1902, Nr. 45, S. 841) angegebene, das sich durch besondere Zweckmäßigkeit und Einfachheit auszeichnet, beschrieben werden.

Der Apparat von Senger (Abb. 51) besteht aus einer ca. 11 fassenden Kupferblase von 12 cm Höhe und 13 cm Durchmesser, auf der ein abnehmbarer Deckel mit Klammern befestigt ist. Zwischen Blase und Deckel befindet sich als Dichtung ein Papp- oder Asbestring, der noch zweckmäßig mit einem Kitt aus Leinöl und Kreidepulver bestrichen wird. Die Blase hängt in einem Ofen, welcher oben einen doppelten Mantel und unten ein Türchen, sowie Öffnungen für den Luftzutritt besitzt. Durch

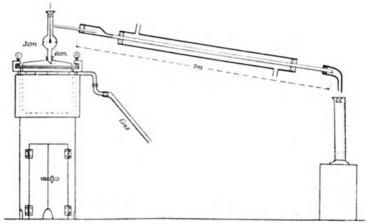


Abb. 51. Apparat zur Teerdestillation nach Senger (Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1902).

die Öffnung im Deckel können die Dämpfe in den Kugelaufsatz, der das Thermometer trägt, und von da aus in den Kühler entweichen. Sie werden nach erfolgter Kondensation in einem Meßzylinder aufgefangen.

Da der Kühler sich häufig während der Destillation durch Naphthalinausscheidung verstopft, muß man gegen Ende der Destillation das Kühlwasser ablassen, oder man läßt den Kühlmantel überhaupt weg und kühlt das Rohr durch Umwickeln mit feuchtem Fließpapier. Etwaige Verstopfungen sind dann leicht nach Abnahme des Papiers durch Fächeln mit einer Flamme zum Schmelzen zu bringen.

Die Erwärmung des Kolbens erfolgt zunächst bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers allein durch das um den

oberen Teil der Blase gelegte Gasrohr. Sobald alles Wasser übergetrieben ist, löscht man diesen Kranzbrenner und destilliert mittels eines untergesetzten Bunsenbrenners weiter.

Über die Geschwindigkeit der Destillation bestehen keine Vorschriften. Man regelt jedoch zweckmäßig den Brenner so, daß pro Sekunde 1-2 Tropfen Destillat übergehen.

Zwecks Ausführung einer Siedeanalyse wird die Kupferblase zur Hälfte mit Teer gefüllt und dann die Destillation, wie oben beschrieben, geleitet.

Ursprünglich ist der Apparat zur Bestimmung des Wassers im Teer gebaut und verhindert durch die eigenartige Anordnung der Erwärmung von oben das lästige Überschäumen und Stoßen aufs beste.

Stehen nur kleine Teermengen zur Verfügung, so benutzt man zweckmäßig einen Glaskolben in der Art des auf Seite 157 beschriebenen Englerschen Kolbens von ca. 200—250 cem Inhalt, in dem man 100 g Teer einfüllt. Man befestigt diesen Kolben freischwebend an einem Kühler so, daß man ihn von allen Seiten so lange mit einer Flamme umfächeln kann, bis alles Wasser ausgetrieben ist. Diese Operation erfordert viel Geduld und Geschicklichkeit, wenn man Überschäumen verhindern will.

Als Siedegrenzen nimmt man die Temperaturen 170, 230, 270 und  $320^{\circ}$  an und erhält so

bis 170 Leichtöl, 170 " 230 Mittelöl, 230 " 270 Schweröl, 270 " 320 Anthrazenöl.

Die Siedeanalyse von Benzol wird in dem in Abb. 52 wiedergegebenen Apparat ausgeführt, dessen Abmessungen durch Vereinbarung festgelegt sind. Die Anordnung geht aus der Abbildung deutlich hervor.

Zwecks Ausführung einer Bestimmung wird der kupferne Kolben mit 100 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und die Destillation so geleitet, daß in der Minute 5 ccm (also 2 Tropfen pro Sekunde) übergehen.

Als Anfang der Destillation bezeichnet man den Temperaturgrad, bei welchem der erste Tropfen vom Kühlerende abfällt. Die Destillation gilt als beendet, wenn 90 bzw. 95 ccm überdestilliert sind. Bei ganz exakten Bestimmungen muß der Barometerstand berücksichtigt werden, was durch Verwendung eines besonders konstruierten Thermometers mit verstellbarer Skala geschieht (siehe Kraemer und Spilker, Muspratts Chemie, 4. Aufl., 8. Bd., S. 34/35).

Derselbe Apparat wird mit folgenden Abänderungen zur Siedeanalyse von Teeröl benutzt:

Der Kühlmantel für Wasserkühlung fällt weg; erforderlichenfalls ist anfangs mit feuchtem Fließpapier zu kühlen. Der Asbestring, der zur Unterstützung der Blase dient, erhält einen Ausschnitt von 60-65 mm statt 50 mm.

Das zu verwendende Thermometer soll eine Länge von 20 bis 30 cm besitzen und mit Teilung in ganze Grade von 0—3600 versehen sein. Bei genauen Bestimmungen ist für den Teil des

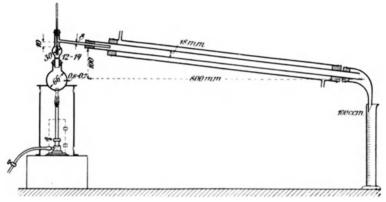


Abb. 52. Apparat zur Benzoldestillation (Muspratt) (aus Holde: Mineralöle).

Quecksilberfadens, der aus dem Dampf herausragt, die Korrektur in bekannter Weise zu bestimmen und anzubringen.

Setzen sich bei leicht erstarrenden Ölen im Kühlrohr Naphtalin oder andere feste Körper ab, so sind sie sofort durch eine Hilfsflamme zum Abschmelzen zu bringen.

Als Siedebeginn gilt die Temperatur, bei der der erste Tropfen reinen Öles vom Kühlerende abfällt. Ferner wird die Temperatur, bei welcher 1% öliges Destillat übergegangen ist, festgestellt; auch wird das im Destillat mit übergegangene Wasser besonders abgelesen. Befinden sich im Destillat feste Abscheidungen, so sind sie durch Anwärmung zu lösen.

Endlich wird die Menge des von 20° zu 20° übergegangenen Destillats bis zu einer Höchsttemperatur von 300° in der Vorlage abgelesen und angegeben. Das Ablesen der Destillatmenge erfolgt, ohne die Flamme zu entfernen oder zu verkleinern, jedesmal dann, wenn das Thermometer die betreffende Temperatur zeigt.

Zeigt das der Destillation zu unterwerfende Öl bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen, so ist es vor dem Abmessen durch gelindes Anwärmen zu verflüssigen.

Zur Ausführung der Siedeanalyse von Braunkohlenteerölen findet der Englersche Kolben (siehe Abb. 49) Verwendung<sup>1</sup>). Ein solcher Kolben wird mit einem Liebigschen Kühler, dessen Kühlrohr 75 cm lang ist und 20 mm lichte Weite hat, zu einem Destillationsapparat vereinigt. Das Kühlrohr soll mit der Horizontalen einen Winkel von 30° bilden. Zum Auffangen dient ein in 100 Teile geteilter Zylinder, in dem man das Destillat direkt in Volumenprozenten abliest.

Zwecks Ausführung einer Siedeanalyse füllt man 100 ccm Öl in den Kolben ein und destilliert mit einem Bunsenbrenner so, daß in der Sekunde 2 Tropfen abfließen. Als Siedebeginn gilt die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen vom Kühler abfällt. Man liest das Gesamtdestillat von 50° zu 50° ab und geht mit der Temperatur nicht über 300° wegen der dann auftretenden Zersetzungserscheinungen.

#### 7. Wassergehalt.

Zur Bestimmung des Wassergehalts in flüssigen Brennstoffen, mit Ausnahme von Teer, bedient man sich am besten der von

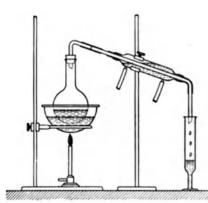


Abb. 53. Apparat zur Wasserbestimmung nach Hofmann-Marcusson (aus Holde: Mineralöle).

Hofmann - Marcusson angegebenen Methode der Destillation mit Xylol.

100-200 ccm der Subwerden mit dem gleichen Volumen Xylol gemischt und unter Zugabe von Bimssteinstückehen mit freier Flamme oder aus dem Ölbade destilliert (Abb. 53). Das Destillat wird in einer unten verjüngten graduierten Vorlage aufgefangen, in deren unterem Teil sich das mit dem Xvlol überdestillierte Wasser sammelt und nach

einigem Erwärmen scharf abgelesen werden kann. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das ablaufende Xylol durch

<sup>1)</sup> Gräfe: Laboratoriumsbuch d. Braunkohlenteer-Industrie, S. 113.

das Wasser nicht mehr milchig getrübt ist. Zur Bestimmung des Wassergehalts in Rohölen wird auch Destillation mit Benzin und Äthyläther¹) statt mit Xylol vorgeschlagen. Zur Bestimmung geringer Wassermengen, oder wenn es sich um größte Genauigkeit handelt, empfiehlt es sich, mit Wasser gesättigtes Xylol zu verwenden. Schläpfer²) benutzt außerdem in  $^1\!/_{20}$ ccm geteilte Meßröhren, berücksichtigt ferner die Fehlerquellen bei der Ablesung und die Wasserverluste bei der Destillation.

Ist der Wassergehalt von Teer zu bestimmen, so nimmt man entweder den bereits auf S. 159 beschriebenen Sengerschen Apparat oder man wählt das von Beck<sup>3</sup>) angegebene Verfahren (Abb. 54).

Dieses letztere besteht darin, daß man in einen Kolben. welcher auf 160° erhitztes wasserfreies thrazenöl enthält, eine gewogene Menge Teer mittels eines kupfernen Tropftrichters nach und nach eintropfen läßt. Aus jedem in das heiße Anthrazenöl einfallenden Teer-

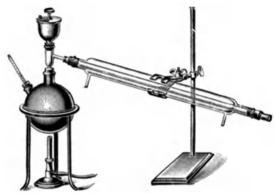


Abb. 54. Apparat zur Wasserbestimmung in Teer nach Beck (Chemiker-Zeit. 1909).

tropfen wird auf diese Weise schnell das Wasser ausgetrieben, ohne daß es zu Stoßen und Überschäumen kommen kann.

#### 8. Schmutzgehalt, Unlösliches.

Mechanische Verunreinigungen, wie Schmutz, Sand, Ton, Schlamm u. dgl., werden nach Lösung des Öls in Benzol oder Xylol durch Filtration bestimmt.

Man löst 5—10 g gut durchgeschüttetes Öl in 100—200 g Benzol oder Xylol — bei Teeröl 25 g in 25 ccm Xylol — und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, Aufsatzteil S. 381.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zeitschr. f. angew. Chemie 1914, Nr. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Chemiker-Zeit. 1909, S. 951.

filtriert nach genügendem Absetzenlassen der ungelösten Bestandteile durch ein bei  $105\,^{\rm o}$  getrocknetes gewogenes Filter. Die mechanischen Verunreinigungen bleiben auf dem Filter zurück und werden nach gründlichem Auswaschen durch Wägung bestimmt.

Sind bei dickflüssigen Ölen die letzten Ölreste schwer aus dem Filter zu entfernen, so empfiehlt es sich, das Filter mit dem Lösungsmittel im Soxhletschen Apparat zu extrahieren.

#### 9. Aschengehalt, Unverbrennliches.

10—20 g Öl werden in einem gewogenen Porzellantiegel vorsichtig so lange erhitzt, bis das Öl bei Annäherung eines kleinen Flämmehens zu brennen beginnt. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis die flüssigen Teile des Öls gänzlich verbrannt sind. Die zurückbleibenden kohligen Teile werden dann mit stärkerer Flamme verascht und der Aschenrückstand gewogen.

## 10. Elementaranalyse.

Die Elementaranalyse hat die Aufgabe, den Prozentsatz der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in den organischen Verbindungen zu ermitteln, und bedient sich hierzu des sog. Verbrennungsverfahrens.

Eine abgewogene Menge des flüssigen Brennstoffs wird in einer zur Rotglut erhitzten Glasröhre im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Verbrennungsprodukte Wasserdampf und Kohlensäure werden durch geeignete Absorptionsmittel aufgefangen und durch Wägung ermittelt.

Die Verbrennungsröhre ist mit körnigem Kupferoxyd zur Übertragung des Sauerstoffs beschickt, sowie mit einer Schicht Bleichromat, um bei schwefelhaltigen Substanzen die Verbrennungsprodukte des Schwefels zurückzuhalten.

Die Absorptionsmittel Chlorkalzium und Phosphorsäureanhydrid zum Auffangen des Wassers, sowie Natronkalk zum Auffangen der Kohlensäure werden in sogenannten U-Röhrchen vor die Verbrennungsröhre vorgeschaltet und vor und nach der Verbrennung gewogen. Aus der Gewichtszunahme, welche Wasser und Kohlensäure anzeigt, läßt sich der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt durch Rechnung ermitteln:

1 g Kohlensäure = 0.2728 g Kohlenstoff,

1 g Wasser = 0.11199 g Wasserstoff.

Die Differenz ergibt den Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt.

Die verschiedenen Verfahren zur Ausführung der Elementaranalyse können hier nicht beschrieben werden. Gut bewährt haben sich für die Elementaranalyse von flüssigen Körpern Verbrennungsöfen mit elektrischer Heizung, Abb. 55, welche ein ganz allmähliches Verdampfen der Flüssigkeit gestatten. Besonders

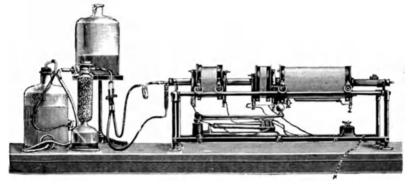


Abb. 55. Elektrischer Verbrennungsofen nach Heraeus, Hanau.

bei leichtflüssigen Substanzen ist auf eine sorgfältige Regulierung der Verbrennungsgeschwindigkeit Wert zu legen, weil sonst Dämpfe unverbrannt die Kupferoxydschicht passieren.

#### 11. Heizwert.

Für die Heizwertbestimmung von flüssigen Brennstoffen kommt allein die kalorimetrische Methode in Frage. Die Berechnung nach der Verbandsformel

$$H_{u}\!=\!rac{8100\,C+29\,000\Big(H\!-\!rac{O}{8}\Big)\!+2500\,S\!-600\,W}{100}$$

gibt ungenaue Werte und sollte zur Heizwertbestimmung von flüssigen Brennstoffen nicht herangezogen werden.

Für die Ausführung der kalorimetrischen Heizwertbestimmung hat sich die Langbeinsche<sup>1</sup>) Modifikation der Berthelotschen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Chemiker-Zeit. 1909, S. 1055.

Bombe mit säurefest emailliertem Einsatz gut bewährt. Abb. 56 zeigt einen Schnitt durch die eigentliche Verbrennungskammer, worin a einen Halter zur Befestigung des zur Aufnahme der Substanz dienenden Platinschälchens, b das Zuleitungsrohr für den verdichteten Sauerstoff und c ein isoliertes Platinrohr zur Zuleitung des elektrischen Stroms bedeutet.

Abb. 57 zeigt einen Schnitt durch das ganze Kalorimeter. Die Bombe steht in einem zylindrischen Gefäße aus Nickelblech, welches mit Wasser gefüllt ist. Um dasselbe vor dem Einfluß

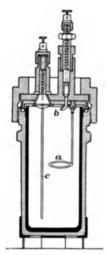


Abb. 56. Kalorimetrische Bombe (nach Langbein).

der Umgebung und vor Ausstrahlungen möglichst zu schützen, steht es auf einem Dreifuß von Ebonit und Glas in einem zweiten leeren Messingzylinder und dieser wieder in einem großen Kupferdoppelgefäß, welches mit Wasser gefüllt ist. Zwei Deckel aus Ebonit oder dergleichen schützen das Kalorimeter nach oben.

Das in dem erwähnten Nickelgefäße enthaltene Wasser hat die Aufgabe, die durch die Verbrennung der Substanz erzeugte Wärme aufzunehmen. Die Temperaturerhöhung wird durch ein langes "Beckmannsches" Thermometer, das in  $^{1}/_{100}$  Grade geteilt ist und mit Hilfe einer Lupe  $^{1}/_{1000}$  Grade abzulesen gestattet, gemessen. Die zum schnellen Temperaturausgleich erforderliche gründliche Durchmischung des Kalorimeterwassers wird durch einen auf und ab gehenden Rührer, der mittels eines Vorgeleges von Hand oder durch einen Elektromotor betätigt wird, besorgt.

Zur Ausführung einer Heizwertbestimmung wird ca.  $1 \, \mathrm{g}$  Substanz in das Platinschälchen eingewogen unter Zugabe von Asbest oder Zellulose, um ein Verspritzen der Flüssigkeit bei der Verbrennung zu verhindern. Um die Zündung des Öls einzuleiten, wird dann ein Baumwollfaden von dem Platindraht aus, der zwischen a und c gespannt ist und der bei der Zündung durch den elektrischen Strom glühend wird, in die Flüssigkeit gehängt, die Bombe dann verschlossen und mit reinem Sauerstoff bis zu einem Druck von 25 Atm. gefüllt.

Sind leicht verdampfbare Flüssigkeiten zu verbrennen, so füllt man diese zweckmäßig in eine Gelatinekapsel ein und zieht bei der Berechnung des Heizwertes denjenigen der Kapsel vom Gesamtheizwert ab.

Die so vorbereitete Bombe setzt man in das Kalorimetergefäß ein und setzt das Rührwerk in Bewegung. Dann bringt man

den Brennstoff durch elektrische Zündung zur Verbrennung und liest die Temperatursteigerung des Kalorimeterwassers ab.

Diese Temperatursteigerung mit dem Wasserwert des Kalorimeters multipliziert ergibt den rohen Heizwert, an dem noch für Zündung usw. bestimmte Korrekturen, betreffs deren Berechnung auf Langbein¹) verwiesen werden muß, anzubringen sind.

Der so ermittelte Heizwert ist der obere. d. h. er bezieht sich auf flüssiges Wasser als Endprodukt der Wasserstoffverbrennung. Da aber bei Feuerungsanlagen sowie Motoren der bei bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf nicht kondensiert wird. sondern als solcher entsind die weicht. so aus der Kondensation resultierenden Wärmemengen -6 (F+9 H)- in Abzug zu bringen, und zwar bedeu-Fden Prozentgehalt an hygroskopischem Wasser und H Prozentgehalt an den

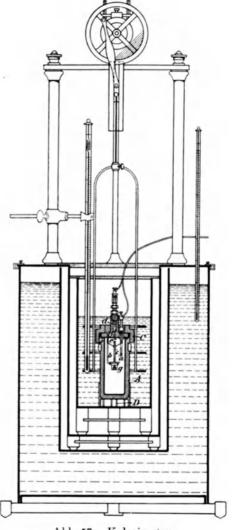


Abb. 57. Kalorimeter (aus König: Chemie III, 1).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1230.

disponiblem Wasserstoff. Man erhält so den sogenannten unteren Heizwert.

Die Menge des Verbrennungswassers wird aus dem bei der Elementaranalyse erhaltenen Wasserstoffgehalt berechnet.

Die Bestimmung des Verbrennungswassers durch Austreiben desselben aus der Bombe durch Erwärmung und Auffangen der Wasserdämpfe in einer Vorlage ist aus verschiedenen Gründen nicht empfehlenswert, siehe auch Langbein<sup>1</sup>).

Für direkt auf Lampen brennbare Öle kann auch das Junkerssche Kalorimeter, welches ursprünglich zur Heizwert-

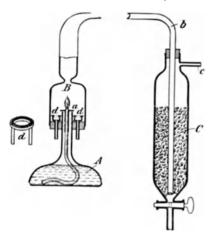


Abb. 58.

Apparat zur Schwefelbestimmung (aus Holde: Mineralöle).

bestimmung von Gasen gebaut ist, verwendet werden. Über das dabei einzuschlagende Verfahren hat Immenkötter (Journ. f. Gasbel. 1905, S. 736) berichtet.

## 12. Schwefelgehalt.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts wird zweckmäßig mit der Heizwertbestimmung vereinigt. Bei der Verbrennung im verdichteten Sauerstoff wird nämlich der im flüssigen Brennstoff enthaltene Schwefel glatt zu Schwefelsäure verbrannt. Diese löst sich im kondensierten Verbrennungswasser

oder in einer vorher zugesetzten kleinen Wassermenge und wird nach dem bekannten Verfahren als Bariumsulfat bestimmt.

Bei Ölen mit sehr geringem Schwefelgehalt empfiehlt Lohmann<sup>2</sup>), die beim Öffnen der Bombe entweichenden Verbrennungsgase durch eine Natriumkarbonatlösung zu waschen, um nebelförmig mitgerissene Schwefelsäure zu absorbieren.

Für solche Brennstoffe, die ohne weiteres auf einer Lampe mit Docht brennbar sind, ist auch das nachfolgend beschriebene Verfahren von Heußler und Engler anwendbar, zumal die Möglichkeit, größere Substanzmengen zur Analyse bringen zu können, bei dem geringen Schwefelgehalt der in Frage kommenden

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Ebenda. <sup>2</sup>) Chemiker-Zeit. 1911, Nr. 120, S. 1119.

Brennstoffe auf die Genauigkeit der Bestimmung einen günstigen Einfluß hat.

Das Verfahren besteht darin, daß eine abgewogene Menge Brennstoff in einer geeignet konstruierten Lampe verbrannt wird und die Verbrennungsgase mit einer Bromlösung gewaschen werden. Die Bromlösung absorbiert die Verbrennungsprodukte des Schwefels, die als Bariumsulfat zur Wägung gebracht werden.

 ${\bf Abb.~58}$  zeigt die zur Ausführung der Bestimmung erforderliche Apparatur.

A ist ein kleiner Brennstoffbehälter, der mit Docht und Dochthülse versehen ist. B der Lampenzylinder, der sich in dem angeschmolzenen Rohre b bis zum Boden des Absorptionsbehälters C fortsetzt. C ist der mit Glasperlen und Bromlösung beschickte Absorptionszylinder, c ein seitliches Ansatzrohr, das zu einer Wasserstrahlluftpumpe führt.

Zur Ausführung der Bestimmung wird A zunächst leer, dann mit Brennstoff gefüllt gewogen, darauf die Luftpumpe in Gang gesetzt und nach Entzünden der Flamme der Zylinder übergeschoben. Man reguliert den Luftstrom so, daß das Flämmchen, ohne zu rußen, brennt. Nachdem innerhalb ca. 5 Stunden 5 bis 10 g Öl verbrannt sind, eine Menge, die bei Brennstoffen, die nicht einen abnorm niedrigen Schwefelgehalt haben, genügt, wird der Versuch beendet und in der Absorptionsflüssigkeit der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Eine Abänderung dieser Methode, bei welcher das bei der Verbrennung entstandene Schwefeldioxyd titrimetrisch bestimmt wird, beschreibt Ferd. Schulz<sup>1</sup>). Sie eignet sich besonders für technische Zwecke.

#### 13. Naphtalingehalt.

Zur Bestimmung des Naphtalins in Steinkohlenteer oder Steinkohlenteerölen läßt man die beiden naphtalinhaltigen Fraktionen Mittelöl und Schweröl nach Kraemer und Spilker (Musprat IV, 8, S. 51) bei ca. 15° unter häufigem Umrühren 24 Stunden lang auskristallisieren und trennt mittels einer Nutsche das Öl von den Naphtalinkristallen. Letztere preßt man zwischen Fließpapier mittels einer kleinen Presse gründlich aus, so daß sie sich nicht mehr ölig anfühlen, und bringt den so erhaltenen Naphtalinkuchen zur Wägung.

Die neueren Methoden der Naphtalinbestimmung (K $n\,u\,b$ - la $u\,c\,h)^2)$ beruhen auf dessen Eigenschaft, mit Pikrinsäure Additions-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Petroleum, Jg. VIII, Nr. 9.

<sup>2)</sup> Knublauch: Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1918, Nr. 11 u. 12.

verbindungen, Pikrate, zu bilden. Aber nicht nur das Naphtalin selbst, sondern auch die Naphtole, das Anthrazen, Chrysen usw. besitzen die gleiche Eigenschaft, während die Teerbasen zersetzend auf die gebildeten Pikrate einwirken.

In Erkenntnis dieser Tatsache hat Glaser<sup>1</sup>) ein Verfahren ausgearbeitet, welches von der leichten Sublimierbarkeit des Naphtalins Gebrauch macht. Der Arbeitsgang ist folgender:

Die zu untersuchende Substanz wird in einen Destillierkolben eingewogen, welcher in einem Luftbade auf 60— $70^{\circ}$  erwärmt wird. Durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr wird Luft hindurchgesaugt und die mit Naphtalindämpfen beladene Luft in einem Kugelrohr, welches mit titrierter Pikrinsäurelösung beschickt ist, aufgefangen. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird nach Abfiltrieren des gebildeten Pikrates mit  $\frac{n}{10}$  NaOH-Lösung titriert unter Anwendung von Phenolphtalëin als Indikator.

#### 14. Asphaltgehalt.

Bei der Bestimmung des Asphaltgehalts im Rohöl und Teer muß man zwischen harten, hochschmelzenden, durch Benzin ausfällbaren und weichen, schon unter  $100^{\,0}$  schmelzenden, in Ätheralkohol unlöslichen Asphalten unterscheiden.

Zur Ermittlung der ersteren schüttelt man 2—5 g in einer großen Glasflasche von ca. 1 l Inhalt mit der 40 fachen Volumenmenge Normalbenzin²) tüchtig durch — bei asphaltarmen Ölen sind 5—20 g Öl und entsprechend mehr Benzin anzuwenden. Nach mindestens eintägigem Stehenlassen wird die Lösung filtriert und der auf dem Filter verbleibende Rückstand so lange mit Benzin gewaschen, bis das ablaufende Filtrat keinen öligen Rückstand mehr gibt. Der Niederschlag wird dann mit Benzol wieder gelöst und nach Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen bei 100° zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung des weichen Asphalts werden 5 g Öl bei  $+15^{\circ}$  C in der 25 fachen Menge Äthyläther gelöst. Zu dieser Lösung wird unter langsamem Eintropfen aus einer Bürette und ständigem Schütteln das  $12^{1/2}$  fache Volumen an 96 gewichtsprozentigem Alkohol gegeben. Nach fünfstündigem Stehen bei

<sup>1)</sup> Glaser: Mitt. d. Inst. f. Kohlenvergasung 1920, I.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Normalbenzin soll ein spez. Gewicht von 0.695—0.705 und einen Siedepunkt von 65—95° haben und kann durch C. A. F. Kahlbaum, Berlin C 25, bezogen werden.

15° filtriert man und wäscht mit Alkoholäther (1:2) aus. Den Niederschlag löst man in Benzol, verdampft das Lösungsmittel und kocht den Rückstand zur Entfernung etwa vorhandenen Paraffins so lange mit je 30 ccm 96 prozentigem Alkohol aus, bis die Auszüge nach Erkalten keine Paraffinniederschäge mehr geben. Dann trocknet man den Rückstand eine Viertelstunde lang bei 105° und bringt ihn zur Wägung.

Mit Hilfe der geschilderten Methoden lassen sich noch nicht sämtliche Sauerstoffverbindungen asphaltartiger Natur aus den Rohölen und Teeren entfernen. Neben den genannten Asphaltstoffen (Asphaltenen) existieren noch harzartige Sauerstoffverbindungen, die sowohl in Normalbenzin als auch in Ätheralkohol löslich sind und als Übergangsstufe zu den eigentlichen Asphaltstoffen aufzufassen sind.

Zur Bestimmung der Harze und Asphaltene hat Marcusson<sup>1</sup>) ein Verfahren angegeben, welches auf der Eigenschaft der Fullererde (auch Kieselgur usw.) beruht, die hochmolekularen sauerstoffhaltigen Körper zu adsorbieren.

Die Genauigkeit dieser Methode läßt allerdings zu wünschen übrig insofern, als sich das Adsorptionsvermögen der Fullererde nicht nur auf die sauerstoffhaltigen Asphaltstoffe, sondern zum Teil auch auf die ungesättigten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe erstreckt.

Der Analysengang ist folgender: Eine gewogene Menge Rohöl oder Teer wird mit wenig Leichtbenzin versetzt, die Masse auf Fullererde verteilt und in einem Soxhletapparat mit Leichtbenzin erschöpfend extrahiert. Die in der Extraktionshülse befindliche Fullererde wird alsdann durch schwaches Erwärmen vom Benzin befreit und wiederum mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung enthält die Harze und Asphaltstoffe, die nach Abdestillieren des Lösungsmittels als Rückstand zurückbleiben und zur Wägung gebracht werden können.

<sup>1)</sup> Marcusson: Chemiker-Zeit. 1915, Nr. 39.

# Anhang.

# Die Lieferungsbedingungen der Regierung der Vereinigten Staaten für den Kauf von Heizöl und Anleitungen zur Probenahme von Öl<sup>1</sup>).

#### Der Kauf von Heizöl.

Allgemeine Bedingungen.

- 1. Bei Beurteilung eines Kontrakts sind sowohl die Eigenschaften des vom Verkäufer offerierten Öles als der Preis desselben in Erwägung zu ziehen, und sollte es sich im Interesse der Behörde als zweckmäßiger erweisen, einen Kontrakt zu einem höheren Preise einzugehen, als der im niedrigsten Angebote offerierte ist, möge der Kontrakt auch in dieser Hinsicht so beurteilt werden.
- 2. Heizöl soll entweder ein natürliches, homogenes Öl oder ein homogener Rückstand eines natürlichen Öles sein. Im letzteren Falle sind alle niedrig flammenden Bestandteile durch Destillation zu entfernen.

Es soll nicht durch Zusammenmischen eines leichten Öles mit einem schweren Rückstand ein Öl derart hergestellt werden, daß hierdurch eine bestimmte, gewünschte Dichte erreicht wird.

- 3. Heizöl soll nicht bei einer so hohen Temperatur destilliert worden sein, daß es verbrannt wird, noch bei einer so hohen Temperatur, daß Flocken von kohligen Substanzen sich auszuscheiden beginnen.
- 4. Es soll im geschlossenen Abel-Pensky- oder Pensky-Martens-Apparat nicht unterhalb 60°C (140°F) entflammen.
- 5. Sein spezifisches Gewicht liege zwischen 0.850 und 0.960 bei 15°C (58°F). Ist das Öl schwerer als 0.970 bei 'obiger Temperatur, so ist es zurückzuweisen.
- 6. Es soll leichtbeweglich und frei von flüssigen und halbflüssigen Substanzen sein und auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur und unter einem Druck von einem Fuß Öl durch eine vierzöllige, 10 Fuß lange Leitung fließen.
- 7. Heizöl soll weder stocken noch bei  $0\,^{\rm o}\,{\rm C}$  (32° F) zu schwerflüssig werden.

<sup>1)</sup> Nach Singer: Zeitschr. Petroleum v. 15. Nov. 1911.

8. Der Heizwert betrage nicht unter 10000 Gramm 1)-Kalorien

(18000 B. T.-U.2) per Pfund).

Als Standard sind 10250 Kalorien anzunehmen. Entsprechend der unter 21 angegebenen Methode ist, je nachdem das Heizöl besser oder schlechter als dieser Standard ist, eine Prämie zu zahlen, oder eine Buße vom Preise abzuziehen<sup>3</sup>).

- 9. Das Öl soll zurückgewiesen werden, wenn es mehr als 2% Wasser enthält.
- 10. Es soll ferner zurückgewiesen werden, wenn es mehr als  $1\,\%$  Schwefel enthält.
  - 11. Es darf höchstens eine Spur Sand, Ton oder Schmutz enthalten.
- 12. Jeder Offerent muß einen genauen Voranschlag bezüglich des Heizöles, welches er zur Lieferung anbietet, unterbreiten. Dieser Voranschlag muß enthalten:
  - a) den Handelsnamen des Öles,
  - b) Name oder Bezeichnung des Feldes, aus welchem das Öl stammt,
  - c) ob das Öl ein Reinöl, ein Raffinationsrückstand oder ein Destillat ist,
  - d) Name und Ort der Raffinerie, wenn das Öl überhaupt raffiniert ist.
- 13. Das Heizöl ist fob Tankwagen oder Schiff je nach der Art der Verladung zu liefern, an jene Bestimmungsorte, zu jenen Lieferterminen, und in jenen Mengen, die erforderlich sind, während des mit..... endenden Fiskaljahres.
- 14. Sollte der Offerent aus irgendwelchen Gründen einem schriftlichen Lieferungsauftrage nicht nachkommen, so steht es der Regierung frei, Öl am offenen Markte zu kaufen und den Lieferanten mit dem Mehrpreise über den kontraktlichen, zu welchem das Heizöl gekauft wurde, zu belasten.

#### Probenahme.

15. Lieferungen von Heizöl werden durch einen Bevollmächtigten der Regierung geprobt. Wenn irgend möglich, wird gleich bei Übernahme des Öles Probe genommen. Die Endprobe wird aus Einzel-

2) British Thermal Units = Britische Wärmeeinheiten.

<sup>1)</sup> Kalorien mal 1.8 = B. T. U. per Pfund.

<sup>3)</sup> Es ist wichtig, daß der festgesetzte Standard nicht höher gehalten sein soll, als er auf Basis des Kontrakts eingehalten werden kann. Fehlt eine Information über den Heizwert des Öles, so ist das Bureau of Mines bereit, Lieferungsproben behufs Festsetzung des Heizwert-Standards zu untersuchen. Dieselben werden in Kalorien oder britischen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Es entspricht den Interessen des Lieferanten am besten, einen ehrlichen Standard für das Öl, welches er offeriert, anzugeben, nachdem etwaige Lieferungen unter der Grenze Abzüge vom kontraktlich vereinbarten Preis und möglicherweise die Stornierung der Lieferung zur Folge haben, während bei Ablieferungen in besserer Qualität, als dem vereinbarten Standard entspricht, der Lieferant Prämien erhält.

proben, welche aus einer so großen Lieferungsmenge als irgend möglich entnommen sind, hergestellt, damit diese Endprobe einen wirklichen Durchschnitt der gelieferten Ware repräsentiere.

- 16. Die Endprobe wird versiegelt und behufs Analyse an das "Federal Bureau of Mines", Pittsburg, Pa., geschickt.
- 17. Auf Wunsch des Lieferanten wird ihm, resp. einem Bevollmächtigten gestattet, der Probenahme der Lieferung und der Herstellung der Endprobe beizuwohnen.
- 18. Die Endprobe wird analysiert und begutachtet, sowie sie in Pittsburg angelangt ist.

# Gründe für eine Zurückweisung.

- 19. Ein unter diesen Lieferungsbedingungen eingegangener Kontrakt ist nicht bindend für den Fall, als eine praktische Probe von zweckentsprechender Dauer zeigt, daß das gelieferte Heizöl keine befriedigenden Resultnte gibt.
- 20. Es versteht sich, daß das während der Kontraktdauer abgelieferte Heizöl die im Kontrakte spezifizierten Eigenschaften haben muß. Stellt der Lieferant wiederholt oder ununterbrochen Öl von anderer als der angebotenen Qualität zur Verfügung, so reicht diese Tatsache hin, den Kontrakt zu stornieren.

# Preise und Zahlung.

21. Die Zahlung für die Lieferungen geschieht auf Grund des im Lieferungsantrag genannten Preises unter Berücksichtigung jener Korrektur, welche aus den Schwankungen des Heizwertes laut Analyse oberhalb oder unterhalb des vom Lieferanten festgestellten Standards resultiert<sup>1</sup>). Diese Korrektion wird pro rata berücksichtigt, und der Preis nach folgender Formel bestimmt:

Abgelieferte Gramm-Kalorien (oder B. T. U. per Pfund) × Kontraktpreis

Standard-Kalorien per Gramm (oder B. T. U. per Pfund)
= zu bezahlender Preis.

Wasser, welches sich im Empfangsbehälter ansammelt, ist abzuziehen, und zeitweilig zu messen. Ein entsprechender Abzug geschieht in der Weise, daß man vom Gewicht der abgelieferten Ölquanten das Gewicht des Wassers abzieht.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Der Wert eines Öles als Heizmaterial steht im Verhältnis zum Gehalt an total verbrennbarer Substanz, wie dies durch den "Heizwert" ausgedrückt wird. Es kann dieser Wert in kleinen Grammkalorien oder in britischen Wärmeeinheiten per Pfund ausgedrückt werden. Schwefel, Feuchtigkeit und erdige Substanzen erniedrigen den Heizwert des Öles und beeinträchtigen die Wirkung im Ofen. Sie können auch einen schädlichen Effekt auf den Kessel und das Mauerwerk haben und beeinträchtigen die Wirkung der Brenner.

Bestimmung des Gewichtes aus dem Volum.

Die obengenannten Lieferungsbedingungen sehen einen Heizölkauf nach Gewicht vor. Nachdem jedes Heizöl oft auch nach Volum abgeliefert wird, ist es wichtig, die Temperatur des abgelieferten Öles zu bestimmen und eine Korrektur, die der Ausdehnung bei der betreffenden Temperatur entspricht, zu machen, wenn man aus dem Volum das Gewicht berechnen will. Aus dem Volum des Öles, bei einer bestimmten Temperatur zur Zeit der Ablieferung, ist das Volum bei Normaltemperatur (15°C) in nachstehender Weise zu ermitteln:

Der Ausdehnungskoeffizient gewöhnlicher Heizölrückstände, asphaltischer Basis, ist ungefähr 0.0006 per  $1^{\rm o}$  C.

Wenn daher die Temperatur der Lieferung N°C oberhalb 15°C liegt, ist die Korrektur (N° bis 15°C) mal 0.0006.

Diese Korrektur ist zum spezifischen Gewichte bei N°C hinzuzufügen, um das Normalgewicht bei 15°C zu erhalten.

Wenn die Temperatur (N°C) des abgelieferten Öles unter 15°C liegt, ist die Korrektur (15—N°C) mal 0.0006 vom spezifischen Gewichte bei 15°C abzuziehen.

Da eine Gallone Wasser bei  $15^{\circ}$  8.3316 Pfd. wiegt, beträgt das Gewicht einer Gallone Öl bei  $15^{\circ}$  C in Pfund 8.3316 mal dem spezifischen Gewichte des Öles bei dieser Temperatur.

In ähnlicher Weise gilt, da ein Kubikfuß Wasser bei 15°C 62.3425 Pfd. wiegt, daß das Gewicht in Pfunden eines Kubikfußes Ölbei 15°C dem 62.3425 fachen des spezifischen Gewichtes bei dieser Temperatur entspricht.

# Analysen-Rapporte von Heizöl.

Das Bureau of Mines benutzt das nachfolgende Formular zur Wiedergabe der erhaltenen Analysenrapporte:

Departement des Innern. Bureau of Mines.

Washington D. C 19
Herrn
Über die der Probe von Heizpetroleum von
(Menge) $(Menge)$
abgeliefertem Heizpetroleum bei einer Temperatur von OC durch
Produkt,
(abliefernde Gesellschaft) (Rohöl, Rückstand oder Destillat)
von deran
(Pacht) (Feld oder Distrikt) (Bezirk) (Stadt) (Abteilung,
welche die Lieferung erhält)
am beehre ich mich, wie folgt, zu
(Datum der Ablieferung)
berichten:
Spezifisches Gewicht bei 15°C (Bé. bei 59°F)
Kalorien per Gramm (B. T. U. per Pfund)

Wasser $_0$						
$\operatorname{Schwefel}_{0}$						
Erdige Substanzen, Sand usw.%						
Flammpunkt <sup>o</sup> C (Abel-Pensky oder Martens-Pensky, geschlossener Apparat)  Brennpunkt <sup>o</sup> C (derselbe Apparat, offen)						
						Bemerkungen
Obiger Rapport ist für den Gebrauch feranten bestimmt und ist so lange vertrau der Regierung der Vereinigten Staaten v	lich zu behandeln, bis er von					
Hochac	chtungsvoll					
Bestätigt	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •					
Petroleum-Chemiker	General-Sekretär					

# Probenahme von Petroleum oder Heizöl.

# Allgemeines.

Die Genauigkeit der Probenahme, dementsprechend der Wert der Analyse, hängt notwendigerweise ab von der Unbescholtenheit, Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit der die Probenahme vornehmenden Person. Wie ehrenhaft dieselbe auch sein mag, wenn ihr Aufmerksamkeit fehlt, und die erforderliche Geschicklichkeit bei der Probenahme mangelt, wird sie mit Leichtigkeit Fehler machen, welche alle weitere Arbeit ungünstig beeinflussen und zu durchaus irreführenden Resultaten der Proben und Analysen führen. Der Probenehmer muß immer vor Sand, Wasser und Fremdsubstanzen auf der Hut sein. Er soll alle Umstände, welche verdächtig erscheinen, berücksichtigen und unter gleichzeitiger Übermittlung der Proben des fraglichen Öles sein Gutachten über dieselben abgeben.

# Probenahme von Waggonlieferungen.

# Probenahme mit einem Schöpfer.

Unmittelbar, nachdem das Öl aus der Zisterne in den Empfangsbehälter zu fließen begonnen hat, füllt man aus dem ablaufenden Öl einen kleinen Schöpfer voll, der irgendeine bestimmte Menge, beispielsweise einen halben Liter (ca. 1 Pint) faßt. Ähnliche Proben werden in gleichen Zeitintervallen vom Beginn bis zum Ende des Ablaufens gezogen, ein Dutzend oder mehr solcher Schöpflöffel im ganzen. Diese Proben gießt man in einen reinen Bottich (drum) und schüttelt gut durch. Ist das Öl spezifisch schwer, so müssen die Schöpflöffel in einen reinen Eimer ausgeleert werden, in welchem man das Öl gründlich durchmischt. Für eine vollständige Analyse benötigt man eine Endprobe von wenigstens 4 l (ca. 1 Gallone). Diese Probe soll in eine

reine Kanne entleert werden, welche man dicht verlötet und dem Laboratorium einsendet.

Es ist wichtig, daß der Schöpfer in gleichen Zeitintervallen mit Öl gefüllt wird, und daß dies immer bis zur gleichen Füllhöhe geschieht. Die Totalmenge des entnommenen Öles soll einer bestimmten abgelieferten Ölmenge entsprechen, und diese Beziehung der Menge der Probe zur Menge des abgelieferten Öles soll stets angegeben werden, beispielsweise: "Probe von einer Gallone entsprechend einer Waggonladung von 20 Faß".

### Ununterbrochene Probenahme.

Statt mit einem Schöpfer mag es passender sein, die Proben ununterbrochen zu nehmen. Man kann dies in der Weise tun, daß man das Öl aus einem ½"igen, an der Unterseite des Ablaufrohres angebrachten Hahne in konstantem und ununterbrochenem Strahl während der ganzen Zeit abrinnen läßt. Die so kontinuierlich genommene Probe soll in einem reinen Bottich oder Eimer gründlich durchgemischt und behufs Analyse mindestens 41 (ca. 1 Gallone) hiervon zur Verfügung gestellt werden. Es ist sorgfältig auf Vorhandensein von Wasser zu untersuchen, und wenn der erste Schöpflöffel Wasser zeigt, ist er in den Empfangsbehälter auszuleeren und darf nicht mit der für die Analyse bestimmten Probe gemischt werden.

### Gemischte Proben.

Wenn das Öl, welches während einer bestimmten Zeitperiode, beispielsweise eines Monats, abgeliefert wird, von derselben Quelle und der gleichen Beschaffenheit (aber nur wenn es von gleicher Beschaffenheit ist) sein sollte, genügt es, bestimmte Mengen im proportionalen Verhältnis aus dem Schöpfer sowie aus den während dieser Zeitperiode genommenen, kontinuierlichen Proben in eine verzinnte Kanne oder einen Behälter zu gießen, welcher mit einer Schraubenkappe oder einem Spund versehen ist. Die Verwendung eines Eisenbottichs ist nicht zu empfehlen, weil selbst eine reine Eisenoberfläche durch lange Berührung mit einem schwefelhaltigen Öle Schwefel aufnimmt, der dann der Analyse verlorengeht.

Am Monatsende gibt man eine Anzahl runder, reiner Steine in das Gefäß und rollt dasselbe behufs verläßlicher, gründlicher Mischung. Von dieser Durchschnittsprobe nimmt man sodann behufs Analyse 4 l (ca. 1 Gallone); das Faß läßt man auslaufen, spült es mit reinem Gasolin aus und trocknet es, um es für eine zweite Probenahme bereitzustellen.

Das Allerwichtigste ist, daß die Durchschnittsprobe, wie immer die Art der Probenahme sei, aus äquivalenten Mengen in regelmäßigen Zeitintervallen hergestellt werde, so daß das zum Schluß zur Analyse vorbereitete Muster auch wirklich der Totallieferung entspicht.

Probenahme eines großen Tanks oder Reservoirs.

Wasser oder erdige Substanzen setzen sich beim Abstehenlassen zu Boden.

Ehe man daher einen großen, stationären Lagerbehälter oder ein Reservoir probt, muß man sich über den Charakter des am Boden befindlichen Öles in der Weise orientieren, daß man mittels eines Schöpfers mit langem Griffe Muster herausholt und den Inhalt genau untersucht. Wird eine beträchtliche Menge von Satz herausgeholt, so berechtigt dies, das Öl zurückzuweisen.

Die Probenahme aus einem großen, stationären Ölreservoir, insbesondere, wenn das Öl so lange darin gestanden hat, daß es Schichten oder Lager von verschiedenem spezifischen Gewicht zu bilden beginnt. ist in folgender Weise auszuführen: Der Probenehmende hat sich ein gewöhnliches Eisenrohr, oder besser ein Zinnrohr von 1" Durchmesser zu verschaffen, welches so lang ist, daß es von oberhalb des Mannloches, so daß man es anfassen kann, bis zum Boden des Behälters reicht. Das untere Ende des Rohres soll durch eine runde Feile erweitert werden. Ein konischer Pfropfen aus Kork, Holz oder sonst einem passenden Material wird an diesem Ende befestigt und ein starker, steifer Draht, nach Art des gewöhnlichen Telegraphendrahtes, durch diesen Kork und durch das ganze Rohr so weit hindurchgeführt. daß er vom Manipulanten fest ergriffen werden kann. Ein Zug am Draht schließt das untere Ende des Rohres und ein rasches Aufklopfen gegen den Boden des Behälters treibt den Kork ins Rohr hinein, wodurch ein öldichter Verschluß gebildet wird.

Um mit diesem Probeapparat richtig zu hantieren, hat der Probenehmer den Kork zu lockern und ihn etwa 3" unter das Rohrende fallen zu lassen, so daß er dort an dem Drahte, der durch das Rohr hindurchführt, hängt. Der Probenehmer hält nun das Rohr, welches beiderseits offen ist, in vertikaler Lage und läßt es langsam durch das Öl hindurch bis an den Boden des Behälters einsinken. Es muß dies langsam und sorgfältig geschehen, so daß das Rohr durchs Öl dringt, ohne es aufzurühren, und so ein entsprechender "Ölkern" von der Oberfläche angefangen bis zum Boden herausgeschnitten wird. Wenn das Rohr den Boden berührt, hat der Probenehmer das Ende des Drahtes hinaufzuziehen, so daß der Kork an die Verschlußstelle kommt. Er muß dann den Kork tüchtig gegen den Boden des Behälters anschlagen, treibt ihn dadurch ins Rohr hinein und verschließt so dasselbe. Nun kann er das Rohr herausziehen und das Öl in die Probekanne entleeren. Wenn es wünschenswert erscheint, kann der Probenehmer ein Reservoir in dieser Weise an regelmäßig voneinander entfernten Stellen "kernen" oder proben, muß dann diese Proben vereinigen, gründlich durchmischen und hiervon 4 l (ca. 1 Gallone) als Durchschnittsprobe für die Analyse entnehmen.

Statt eines Rohrprobers kann man auch eine Halbliterflasche (ungefähr 1 Pint) verwenden. Dieselbe ist an eine lange Stange sicher zu befestigen, hat einen lose eingepaßten Stöpsel, der an eine starke Schnur angebunden ist. Die verkorkte, leere Flasche wird bis an irgendeine gewünschte Stelle in das Öl eingetaucht und sodann der Stöpsel herausgezogen. Die mit Öl gefüllte Flasche wird nun in ein entsprechendes Empfangsgefäß entleert und für ein zweites Anfüllen

vorbereitet. Man kann auf diese Weise aus verschiedenen, symmetrisch in der ganzen Ölmasse verteilten Stellen Flaschenmuster entnehmen, welche, gründlich gemischt, ein vorzügliches Durchschnittsmuster repräsentieren, aus welchem man dann das 4-Liter-Muster für die Analyse besorgt.

# Probenahme einer einzelnen Trommel.

Eine einzelne Trommel wird mittels eines Glasrohres geprobt. Dieses an beiden Enden offene Rohr wird am oberen Ende angefaßt und vertikal, ohne das Öl hierbei durchzumischen, in das Faß getaucht, so daß es langsam bis zum Boden des Fasses herabsinkt. Dann wird das obere Ende mit dem Daumen oder Zeigefinger der Hand, welche das Rohr hält, verschlossen, das Rohr herausgezogen und das Öl, das außen anhaftet, mit den Fingern der anderen Hand abgewischt. Die im Rohre enthaltene Probe kann dann in eine kleine Kanne entleert und der Analyse zugeführt werden.

# Expedition der Proben.

Die Ölprobe soll in einer Glasflasche oder Korbflasche oder in einer Zinnkanne expediert werden, letztere ist vorzuziehen, da sie weniger leicht zerbricht. Verwendet man letztere, so muß der Verschluß dicht verlötet werden. Die Kanne soll nicht vollgefüllt werden, man läßt ungefähr 1/8" Raum, um eine Ausdehnung des Öles zu ermöglichen.

Sowie die Kanne gefüllt ist, muß sie, um eine Verflüchtigung der leichteren Teile der Probe zu verhindern, versiegelt werden. Nach dem Füllen und dichten Verlöten der Kanne wird sie rein abgewischt und sorgfältig auf nadelstichgroße Öffnungen oder kleinere Undichtheiten untersucht. Alle diese müssen, ehe die Kanne behufs Expedition verpackt wird, verlötet werden.

Die Flasche oder Kanne ist nun sorgfältig zu bezetteln. Zettel von folgender Ausführung, wie sie vom Bureau of Mines verwendet werden, sollen an die Probesendungen, welche dem Bureau zugehen, befestigt werden:

# Department of the Interior.

### Bureau of Mines.

	25 022 000	or or retrieve.	
(Information, we suchung unterbreitet	·	Heizpetroleumprobe, geben ist):	, die zur Unter-
Probe Nr		geprobt von	
Öl geliefert an			
		Departements)	•
ort		Menge des abge	lieferten Öles
(Stadt)	(Staa	t)	
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			$\dots$ Tempera-
tur bei Ablieferung °	C		
Name des Lieferanter	1	. <b>.</b>	<b> </b>

Natur des Öles(Röhöl, Rückstand oder Destillat) (Wenn irgendwie raffiniert, Angabe des Namens und Ortes der Raffiner									
							• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
							(Pacht) (Feld oder Distrikt)		
Bemerkungen									
	lung der Probe								
	(Expreß oder Eilfracht)								
Datum des Empfange	es der Probe im Bureau of Mine	es	•						
	oei Empfang								
	ettel werden auf Verlangen gel								

Der Zettel soll sorgfältig mit einem harten Bleistift auf einer starken Gepäcksmarke geschrieben sein und diese sicher an die Kanne befestigt werden. Der Bleistift ist beim Schreiben fest gegen die Gepäcksmarke anzudrücken, so daß man in ihre Oberfläche einschneidet. Eine derartige Überschrift ist selbst dann leserlich, wenn das Papier mit Öl benetzt ist.

Gummierte Zettel sind nicht zu verwenden, sie trennen sich leicht ab, wenn sie schwach feucht werden und gehen verloren. Ein Duplikat des gleichen Inhaltes wird postlich an den bevollmächtigten Ingenieur des Bureau of Mines, Pittsburg, Pa., gesendet.

# Zollvorschriften für flüssige Brennstoffe.

Nachstehend sind diejenigen Abschnitte aus dem "Zolltarif" und der "Anleitung für die Zollabfertigung" abgedruckt, welche für den Verkehr mit flüssigen Brennstoffen besonders in Frage kommen.

Nach den Bestimmungen des Zolltarifs ist der Zollsatz für das Rohgewicht, also für das Gewicht der Ware + Gewicht der Umschließung zu entrichten. Geschieht die Einfuhr in Kesselwagen, Tankschiffen oder in anderer als handelsüblicher Umschließung, in Blechgefäßen usw., so ist als das zollpflichtige Gewicht anzusehen das Eigengewicht der Ware und ein Prozentsatz dieses Gewichts als Zuschlag. Der Zuschlag zum Eigengewicht beträgt für leichte Mineralöle¹) 29 %, für flüssige mineralische Schmieröle¹) 20 %, für raffiniertes Petroleum oder Rohpetroleum¹) 25 %.

# Auszug aus dem Warenverzeichnis zum Zolltarife für die Zeit vom 1. März 1906 ab.

Mineralöle:	Nr. des Zoll- tarifes	Zollsatz f. 1 dz Mk.
1. Erdöl (Petroleum), flüssiger natürlicher	r Bergteer	
(Erdteer), Braunkohlenteeröl, Torföl,	Schieferöl,	
Öl aus dem Teer der Boghead- oder Kä	innelkohle	
und sonstige Mineralöle mit Ausnahme	der in der	
nachstehenden Ziffer 2 genannten, rol	h oder ge	
reinigt (raffiniert), sowieDestillate aus di	esen Ölen:	
a) Schmieröle, insbesondere Lubrica	ting-, Va-	
selin-, Paraffin-, Vulkanöl; auch	teerartige	
paraffinhaltige und im Wasser nie	cht unter-	
sinkende, pechartige Rückstände	von der	10
Destillation der Mineralöle		$v^{2}$ 6

1) Siehe Seite 183 unter "Begriffsbestimmungen".

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die mit v = vertragsmäßig bezeichneten Zollsätze haben für die Einfuhr aus denjenigen Staaten Gültigkeit, mit denen zur Zeit Handelsverträge bestehen. Dies trifft für alle Länder zu, welche nennenswerte Mengen von flüssigen Brennstoffen nach Deutschland einführen.

Mineralöle:	Nr. des Zoll- tarifes	Zollsatz f. 1 dz Mk.
b) Andere Mineralöle		v 2
wendung  Anmerkungen zu 1.  1. Mineralische Öle, die für andere gewerbliche Zwecke als für die Herstellung von Schmieröl, Leuchtöl oder Leuchtgas bestimmt sind, können nach den ergangenen besonderen Bestimmungen (A)¹) unter Überwachung der Verwendung vom Zolle frei gelassen werden (Anmerkung 1 zu Nr. 239).		v 3
2. Mineralische Öle, die für die Bearbeitung in inländischen Betriebsanstalten bestimmt sind, können nach den ergangenen besonderen Bestimmungen (A) unter Überwachung vom Zolle frei gelassen werden mit der Maßgabe, daß die daraus gewonnenen Erzeugnisse wie ausländische zu behandeln sind, mit Ausnahme der leichten Öle, welche, soweit sie nicht zu Schmier- oder Beleuchtungszwecken einschließlich der Erzeugung von Leuchtgas verwendet werden, unter Überwachung der Verwendung auf Erlaubnisschein zollfrei bleiben (Anmerkung 2 zu Nr. 239).		
3. Die Verzollung von gereinigten, zu Beleuchtungszwecken geeigneten Mineralölen kann auf Antrag nach dem Raumgehalte mit der Maßgabe erfolgen, daß dabei für 125 l bei 15°C 1 dz gerechnet und der Betrag von Mk. 6.— erhoben wird (Anmerkung 3 zu Nr. 239) (A).		
4. Gemische von Mineralölen mit Hazzöl oder Ölsäure, mit tierischen oder pflanzlichen Fetten (A) oder Fettgemischen oder mit fetten Ölen oder Gemischen solcher Öle sind als Schmieröle (A) nach Nr. 260 zum Satze von 12 Mk. — vertragsmäßig 7.50 Mk. — für 1 dz Rohgewicht zu verzollen.		

¹) (A)=Anleitung für die Zollabfertigung.

	Mineralöle:	Nr. des Zoll- tarifes	Zollsatz f. 1 dz Mk.
<b>2</b> .	Steinkohlenteeröle, leichte, einschließlich der		
	ölartigen Destillate aus Steinkohlenteerölen,		
	z. B. Benzol, Cumol, Toluol, Xylol, und schwerere,		
	z.B. Anthrazenöl, Karbolöl, Kreosotöl; auch		
	Asphaltnaphta und sog. Kohlenwasserstoff	245	frei

# Bestimmungen über die Zollbehandlung der Mineralöle aus der "Anleitung für die Zollabfertigung".

## A. Begriffsbestimmungen.

Leichte Mineralöle im Sinne des Zolltarifs sind alle Mineralöle, deren Dichte bei 15°C nicht mehr als 0.750 beträgt.

Als Schmieröle sind alle Mineralöle zu verzollen, deren Dichte bei 15°C mehr als 0.830 beträgt. Falls der Anmelder gegen die Verzollung eines derartigen Öles als Schmieröl Einspruch erhebt, ist dessen Verwendbarkeit zu Schmierzwecken festzustellen. Schmierzwecken verwendbar ist jedes Öl anzusehen, welches einen Siedepunkt von mehr als 300°C besitzt oder bei dessen fraktionierter Destillation bis 300°C weniger als 70 Raumteile Öl von 100 übergehen. Indessen ist Rohpetroleum (rohes Mineralöl, welches einer Destillation behufs Sonderung der Bestandteile noch nicht unterlegen hat), auch wenn es die vorstehenden Merkmale der Schmieröle zeigt, nur dann als Schmieröl zu verzollen, wenn es einen höheren Entflammungspunkt als 50° Abel hat, oder bei 15° eine höhere Dichte als 0.885 besitzt, oder bei der fraktionierten Destillation im Englerschen Apparate von 150°C an bis zu 320°C weniger als 40 Raumteile Öl von 100 übergehen läßt, oder einen höheren Paraffingehalt als 8 Gewichtsteile in 100 ergibt. Der Nachweis der Herkunft und der Eigenschaft des Mineralöls als Rohpetroleum kann gefordert werden. Wird der Nachweis der Eigenschaft als Rohpetroleum verlangt, so ist er durch eine Bescheinigung eines von der obersten Landesfinanzbehörde zu bezeichnenden Chemikers zu erbringen.

Die Dichte bei 15°C ist auf Grund der "Tafeln zu den Bestimmungen über die Zollbehandlung der Mineralöle"¹) festzustellen.

Die Bestimmung des Siedepunkts, des Entflammungspunkts und des Paraffingehalts erfolgt bis auf weiteres durch geeignete Chemiker nach Maßgabe der "Anweisung zur Untersuchung der Mineralöle für die zollamtliche Abfertigung" (s. unter C).

### B. Zollbegünstigungen.

Beschluß des Bundesrats vom 15. Februar 1906.

# I. Allgemeine Bestimmungen.

 $\S$  1. Auf Grund der Anmerkung 2 zu Nr. 239 des Zolltarifs darf Zollfreiheit gewährt werden:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Diese Tafeln werden besonders herausgegeben und sind hier nicht mit abgedruckt.

- a) inländischen Betriebsanstalten, welche ihren Betrieb in zollsicher abgeschlossenen Räumen unter ständige zollamtliche Aufsicht stellen, für das zur Bearbeitung einschließlich der Herstellung von Vaselinöl und Vaselin bestimmte Mineralöl mit der Maßgabe, daß von den gewonnenen Erzeugnissen die nicht zu Schmieroder Beleuchtungszwecken einschließlich der Erzeugung von Leuchtgas bestimmten leichten Mineralöle, soweit sie an die zum zollfreien Bezuge Berechtigten (§ 2) abgesetzt werden, zollfrei bleiben, die übrigen aber wie ausländische behandelt werden;
- b) anderen inländischen Betriebsanstalten für dasjenige Mineralöl, welches zur Herstellung der in das Ausland ausgeführten Mineralöle oder der an zollbegünstigte Betriebe (§ 2, § 5, Abs. 1 unter c und Abs. 2) abgesetzten Mineralöle verwendet worden ist (s. auch § 36) oder an die zum zollfreien Bezuge Berechtigten (§ 2) abgesetzten leichten Mineralöle verwendet worden ist (s. auch § 36).
- § 2. Der zollfreie Bezug leichter Mineralöle aus den im § 1 bezeichneten Betriebsanstalten darf gestattet werden:
  - c) unter den Voraussetzungen des § 3 Landwirten und Gewerbetreibenden für die bei Ausübung ihres Betriebs zur Kraftbeschaffung oder Beförderung von Personen oder Gütern verwendeten Motoren bis zu einem Gesamtjahresverbrauche von 100 dz;
  - d) unter den Voraussetzungen des § 4 Glasbläsereien zum Bearbeiten von Glas bis zu einem Gesamtjahresverbrauche von 50 dz.
- § 3. (1) Der zollfreie Bezug leichten Mineralöls zum Betriebe von Motoren (§ 2 unter c) ist zu versagen, wenn der Gesamtjahresbedarf des Unternehmers an solchem Öl 100 dz übersteigt. Bei der Berechnung ist der Bedarf sämtlicher Betriebsstellen und Zweiganstalten an leichten Ölen zu berücksichtigen, die innerhalb des Betriebs mit Motoren ausgerüstet sind. Ferner sind in den Gesamtjahresbedarf diejenigen Mengen an anderen als leichten Ölen einzubeziehen, die zu dem gleichen Zwecke ohne Inanspruchnahme der Zollfreiheit bezogen oder verwendet werden.
- (2) Reichs-, Staats-, Provinzial-, Selbstverwaltungs-, Gemeindebetriebe, Betriebe von Aktiengesellschaften, landwirtschaftliche Betriebe mit einem Flächenraume von 250 ha oder mehr, gewerbliche Betriebe, in denen 50 oder mehr Gewerbegehilfen durchschnittlich beschäftigt werden, sowie Ärzte hinsichtlich des Betriebes von Kraftfahrzeugen sind von dem kollfreien Bezuge leichter Mineralöle zum Motorenbetrieb ausgeschlossen. Doch ist Gemeinden und gemeinnützigen Zwecken dienenden Anstalten zum Zweck der Wasserversorgung die Vergünstigungen und zwar ohne Beschränkung auf eine Höchstmenge zu gewähren. Bei der Berechnung des Flächenraumes landwirtschaftlicher Betriebe und bei der Berechnung der Zahl der Gewerbegehilfen in gewerblichen Betrieben sind sämtliche zu dem betreffenden Betriebe gehörigen Betriebsstellen und Zweiganstalten zu berücksichtigen, auch wenn sie mit Motoren nicht aus-

gerüstet sind. Bei der Berechnung der Zahl der Gewerbegehilfen sind die kaufmännischen Angestellten sämtlich mitzuzählen; von Lehrlingen und Lehrmädchen unter 16 Jahren sind je 2 für einen Gewerbegehilfen in Anrechnung zu bringen.

- (3) Ausgeschlossen von dem zollfreien Bezuge leichter Mineralöle zum Motorenbetriebe sind ferner diejenigen Betriebe, welche den Motor ausschließlich oder teilweise zur Lichterzeugung benutzen.
- (4) Auch für das Prüfen der Motoren sowie das Ein-, Probe- und Vorfahren von Kraftfahrzeugen seitens der Motorenfabrikanten,-händler und agenten wird Zollfreiheit nicht gewährt.
- (5) Der zollfreie Bezug leichter Mineralöle zum Betriebe stehender Motoren ist in der Regel zu versagen, wenn schon eine andere, mit Elektrizität, Dampf, Gas, Weingeist oder dergleichen betriebene Kraftbeschaffungsanlage dauernd zur Verfügung steht. Ausnahmen können im Falle besonderen Bedürfnisses von der Direktivbehörde zugelassen werden; sie sind unstatthaft für landwirtschaftliche Betriebe mit einem Flächenraum von 125 ha oder mehr und für gewerbliche Betriebe, in denen 25 oder mehr Gewerbegehilfen beschäftigt werden (wegen der Berechnung s. Abs. 2). Die Benutzung von Wind- und Wasserkraft schließt die zollfreie Ablassung leichter Mineralöle zum Motorenbetriebe nicht aus.
- § 4. Glasbläsereien sind vom zollfreien Bezuge leichter Mineralöle zum Bearbeiten von Glas (§ 2 unter d) ausgeschlossen, wenn der Gesamtjahresbedarf des Betriebs an solchem Öle 50 dz übersteigt. Bei der Berechnung dieses Bedarfs ist die Bestimmung des zweiten Satzes des § 3 Abs. 1 sinngemäß anzuwenden.
- § 5. Auf Grund der Anmerkung 1 zu Nr. 239 des Zolltarifs darf der Bezug zu ermäßigten Zollsätzen aus dem Ausland gestattet werden:
- a) für Mineralöle mit einer Dichte von mehr als 0.830 bei 15°C, die zum Betriebe von Motoren verwendet werden, zum Satze von 1.50 Mk. für 1 dz.
- § 6. Die Bewilligung erfolgt in den Fällen des § 1 unter a durch die oberste Landesfinanzbehörde, in den Fällen der §§ 1 unter b, 2 und 5 durch die Direktivbehörde; diese kann in den Fällen des § 2 unter b, c und d des § 5 Abs. 2 ihre Befugnis den Hauptzoll- oder Hauptsteuerämtern übertragen.

Die Bewilligung erfolgt widerruflich und kann bei Zuwiderhandlungen gegen die erlassenen allgemeinen und besonderen Überwachungsvorschriften jederzeit zurückgenommen werden.

- § 7. Für die Unterscheidung der Mineralöle und die Feststellung der Dichte gelten die unter A und C gegebenen Bestimmungen.
- § 8. Wer eine Zollbegünstigung für Mineralöl in Anspruch nehmen will, hat über den Bezug, die Bearbeitung und den Vertrieb oder den Verbrauch des Öles so genau Buch zu führen oder unter seiner Verantwortlichkeit durch Beauftragte Buch führen zu lassen, daß die Ordnungsmäßigkeit des Betriebes danach geprüft werden kann. Er hat ferner eine allgemeine Betriebserklärung (genaue Angabe des Verwendungszweckes der Mineralöle, gegebenenfalls Beschreibung des

Herstellungsganges der Erzeugnisse und Bezeichnung der Art und Menge der Stoffe, deren Zusatz beabsichtigt wird) abzugeben, von der ohne Genehmigung der Zollbehörde (Hauptamt) nicht abgewichen werden darf.

- § 9. Den mit der Überwachung beauftragten Beamten der Zollund Steuerverwaltung ist während des Betriebes jederzeit, sonst in
  der Zeit von morgens 7 Uhr bis abends 8 Uhr die Einsicht der nach
  § 8 zu führenden Bücher, das Betreten der Lager- und Betriebsräume,
  die Prüfung der Bestände an Mineralöl und den daraus gewonnenen
  Erzeugnissen und die unentgeltliche Entnahme von Proben zu Dienstzwecken zu gestatten, auch ist ihnen die zur Ausübung der Zollaufsicht erforderliche Auskunft zu erteilen. Bei den Abfertigungen sowie
  bei den vorgeschriebenen Prüfungen und Bestandsaufnahmen sind den
  Beamten die erforderlichen Hilfsdienste zu leisten und die erforderlichen geeichten Wiege- und Meßgeräte zur Verfügung zu stellen.
  Sind zur Prüfung der Mineralöle chemische Untersuchungen erforderlich, so hat deren Kosten der Inhaber der Begünstigung zu tragen.
- § 10. Bei Zuwiderhandlungen gegen die erlassenen allgemeinen und besonderen Überwachungsvorschriften ist, unbeschadet des daneben etwa einzuleitenden Strafverfahrens, gegen den Inhaber der Begünstigung eine Vertragsstrafe bis zu 1000 Mk. für den Einzelfall festzusetzen und im Verwaltungsweg einzuziehen. Die Vertragsstrafe ist gegen den Inhaber der Begünstigungen auch festzusetzen bei Zuwiderhandlungen durch seine Familienangehörigen, Angestellten oder Gewerbsgehilfen, falls die Zuwiderhandlung mit Wissen oder Willen des Inhabers begangen ist, oder wenn ihm ein grobes Versehen zur Last fällt.

# IV. Zollfreier Bezug leichter Mineralöle aus inländischen Betriebsanstalten (§ 2).

- § 29. (1) Wer die Zollbegünstigung in Anspruch nehmen will, hat für jedes Kalenderjahr bei dem zuständigen Hauptzoll- oder Hauptsteueramt einen Erlaubnisschein zu erwirken, in welchem die Gattung und die höchste Menge der im Laufe des Jahres unter Beanspruchung der zollfreien Ablassung zu beziehenden leichten Mineralöle sowie deren Verwendungszweck und die Betriebsanstalten, aus denen der Bezug erfolgen soll, anzugeben sind.
- (2) Für die in § 2 unter c genannten Landwirte und Gewerbetreibenden, deren Gesamtjahresbedarf an leichten Mineralölen zu den dort bezeichneten Zwecken 10 dz nicht übersteigt, kann mit Genehmigung der obersten Landesfinanzbehörden die Gültigkeit der Erlaubnisscheine bis zu einer Dauer von drei Jahren erstreckt, auch kann ihnen die in § 8 vorgeschriebene Buchführung erlassen werden. Die erforderlichen Anordnungen über die Überwachung der Verwendung werden von den obersten Landesfinanzbehörden getroffen.
- (3) Der Erlaubnisschein ist jeder Bestellung beizufügen. Nach Ablauf der Gültigkeitsdauer ist er dem Hauptamte zurückzugeben; geht er verloren, so ist dies dem Hauptamt binnen 8 Tagen anzuzeigen.

§ 30. Die leichten Mineralöle müssen unmittelbar aus einer der im Erlaubnisscheine bezeichneten inländischen Betriebsanstalten oder aus einem ihr gehörigen und lediglich für in der Betriebsanstalt selbst gewonnene Erzeugnisse bestimmten Zollager bezogen werden. Es kann jedoch gestattet werden, daß mehrere Bezugsberechtigte ihren Bedarf gemeinschaftlich durch Vermittlung eines Beauftragten beziehen, der die Erlaubnisscheine der Betriebsanstalt übermittelt und die bestellten Mengen den einzelnen Auftraggebern zuführt. Eine Zwischenlagerung ist in solchen Fällen unzulässig, und die Abrechnung muß stets unmittelbar zwischen den Bezugsberechtigten und der liefernden Betriebsanstalt erfolgen.

§ 31. Die mit dem Anspruch auf Zollfreiheit bezogenen leichten Mineralöle dürfen nur zu dem in dem Erlaubnisschein angegebenen Zwecke verwendet und weder an andere Bezugsberechtigte, noch an sonstige Personen entgeltlich oder unentgeltlich abgegeben werden.

Rückstände der bezogenen leichten Mineralöle, welche eine die Zollfreiheit nicht begründende Verwendung finden sollen, sind vor der Verwendung der zuständigen Zoll- oder Steuerstelle zur Verzollung anzumelden und unter Hinzurechnung des bestimmungsmäßigen Tarazuschlags zu verzollen; ihre Abgabe an Dritte ist unstatthaft.

§ 32. Den Bezugsberechtigten ist der Handel mit verzollten leichten Mineralölen untersagt.

Ebenso ist die Verwendung verzollter leichter Mineralöle zu anderen als den im Erlaubnisschein (§ 29) angegebenen Zwecken unzulässig. Ausnahmen kann die Direktivbehörde gestatten, falls durch getrennte Lagerung der verzollten und unverzollten Mineralöle sowie durch andere geeignete Maßnahmen genügende Sicherheit gegen Mißbräuche und Vertauschungen geschaffen werden kann.

Alles ohne Anspruch auf zollfreie Ablassung bezogene leichte Mineralöl ist der Amtsstelle anzumelden und auf Erfordern vorzuführen, auch, soweit es noch nicht verzollt ist, zu verzollen.

Andere als leichte Mineralöle dürfen, insbesondere zu Schmieroder Beleuchtungszwecken, ohne Beschränkung verzollt bezogen werden.

- § 33. Fehlmengen, welche bei der Versendung leichter Mineralöle von inländischen Betriebsanstalten an den Bezugsberechtigten entstehen oder bei Bestandsaufnahmen festgestellt werden, sind ohne Rücksicht auf die Art ihrer Entstehung nach dem unter Hinzurechnung des bestimmungsmäßigen Tarazuschlags festzustellenden zollpflichtigen Gewichte zur Verzollung zu ziehen. Von Fehlmengen, die bei der Versendung entstanden sind, ist der zuständigen Zoll- oder Steuerstelle sofort nach dem Eintreffen der Sendung seitens der Bezugsberechtigten Anzeige zu erstatten.
- § 34. Im Falle des Erlöschens oder der Entziehung der Begünstigung sind etwaige Restbestände der zollfrei abgelassenen leichten Mineralöle oder der Rückstände von solchen nach dem Eigengewicht unter Hinzurechnung des bestimmungsmäßigen Tarazuschlags zu verzollen. Bei dem Übergange des Betriebs in eine andere Hand oder bei Übernahme des Restbestandes der zollfrei abgelassenen Mineral-

öle durch einen anderen Bezugsberechtigten kann die Direktivbehörde Ausnahmen zulassen. Letztere kann in den Fällen des § 2 unter c und d ihre Befugnis den Hauptzoll- oder Hauptsteuerämtern übertragen.

# V. Bezug von Mineralöl aus dem Auslande.

 $\S$ 35. Die Mineralöle müssen unmittelbar aus dem Auslande bezogen werden.

Die unmittelbar aus dem Ausland unter Begleitschein- oder Begleitzettelkontrolle bezogenen Mineralöle sind der zuständigen Zolloder Steuerstelle anzumelden und vorzuführen. Der Anmeldung ist der nach Maßgabe des § 29 zu erwirkende Erlaubnisschein beizufügen.

Beim Bezug aus öffentlichen Niederlagen oder Privatlagern, der nicht unter Begleitscheinkontrolle zu erfolgen braucht, sowie beim Bezug aus einer der im § 1 bezeichneten Betriebsanstalten bedarf es der Anmeldung und Vorführung bei der zuständigen Zoll- und Steuerstelle nicht.

Im übrigen finden für den zollbegünstigten Bezug von Mineralöl aus dem Auslande die in §§ 29 und 31 bis 34 für den zollfreien Bezug leichter Mineralöle aus inländischen Betriebsanstalten gegebenen Vorschriften sinngemäß Anwendung.

# VI. Vertragsbestimmungen.

§ 36. Vertragsmäßig ist den im § 1 unter b bezeichneten inländischen Betriebsanstalten auch für das zur Herstellung von solchen Schwerbenzinen verwendete Mineralöl Zollfreiheit zu gewähren, die zum Motorenbetriebe zum vertragsmäßigen Zollsatz von 2 Mk. für 1 dz abgelassen worden sind.

Die Abgabe hat in sinngemäßer Anwendung der Bestimmung in § 24 zu erfolgen.

Auf den Bezug von Schwerbenzinen zum Motorenbetrieb zum vertragsmäßigen Zollsatze von 2 Mk. für 1 dz und von Gasölen zum Motorenbetrieb oder zur Karburierung von Wassergas zum vertragsmäßigen Zollsatze von 3 Mk. für 1 dz finden die Bestimmungen des § 35 sinngemäß Anwendung mit der Maßgabe, daß dem Bezug aus dem Ausland außer demjenigen aus öffentlichen Niederlagen oder Privatlagern auch der Bezug aus einer der in § 1 unter a bezeichneten Betriebsanstalten gleichzustellen ist.

Der auf den vertragsmäßig begünstigten Schwerbenzinen und Gasölen ruhende Zoll ist bei dem Bezug aus öffentlichen Niederlagen, Privatlagern oder inländischen Betriebsanstalten nach den vertragsmäßigen Sätzen von 2 Mk. und 3 Mk. für 1 dz, soweit nicht Abfertigung unter Begleitscheinkontrolle erfolgt, bereits bei der Ablassung aus den Niederlagen usw. zu entrichten.

# VII. Sonstige Überwachungsmaßregeln.

§ 37. Die weiter erforderlichen Bedingungen und Überwachungsmaßregeln, insbesondere hinsichtlich der Anmeldung der Lager- und Betriebsräume (§ 14), der Buchführung, der Zollaufsicht und der Bestandsaufnahmen werden von den obersten Landesfinanzbehörden festgesetzt.

Die im § 2 unter c und d aufgeführten Betriebsanstalten können von der Einzelanschreibung der verbrauchten Mineralölmengen entbunden, auch können ihnen in bezug auf die Zollaufsicht und die Bestandsaufnahmen besondere Erleichterungen gewährt werden. Die zollfreie Ablassung einer bestimmten Jahresmenge (Kontingent) ohne jede Überwachung der Verwendung ist unzulässig.

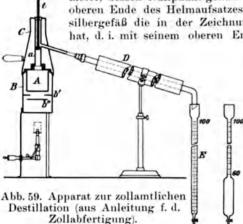
# C. Anweisung zur Untersuchung der Mineralöle für die zollamtliche Abfertigung.

# 1. Bestimmung des Siedepunktes der Mineralöle.

Beschreibung des Apparats.

Der nachstehend abgebildete Apparat besteht aus einem zur Aufnahme von 100 ccm Mineralöl bestimmten vernickelten Metallkesselchen A. das mittels Konus und Bajonettverschluß mit dem Helmauf-

satz a verbunden ist; t ist ein mittels Korks in a befestigtes bis auf 360° gehendes hundertteiliges Thermometer, dessen Nullpunkt genau in gleicher Höhe mit dem
oberen Ende des Helmaufsatzes steht, wenn das Quecksilbergefäß die in der Zeichnung angedeutete Stellung
hat, d. i. mit seinem oberen Ende gerade bis zur Ent-



bindungsröhre reicht. Kesselchen und Helmaufsatz sind von dem Blechmantel BB mit abnehmbarem konischen Deckel (Hut) CC umgeben; unten befinden sich zwei Blechböden b' und b'' und unter diesen ein guter Bunsenbrenner, der in einem Schlitze Mantelfußes auf- und abwärts beweglich ist. Mittels einer Flansch-

verschraubung steht das Dampfentbindungsrohr des Kesselchens A mit dem aus vernickeltem Metall angefertigten Liebigschen Kühler D in Verbindung, an dessen unterem Ende die Meßbürette E aufgestellt wird. Es sind solche zu 60 und 100 ccm, in  $^{1}/_{10}$  geteilt, erforderlich.

Der Apparat nebst zugehörigem Thermometer muß von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft und beglaubigt sein; auch dürfen zu den Untersuchungen nur geeichte Kölbchen und Büretten verwendet werden.

# 2. Bestimmung des Entflammungspunktes von 50°C mittels des Abelschen Petroleumprobers.

Zur Untersuchung dient der durch die Kaiserliche Verordnung vom 24. Februar 1882 (Reichs-Gesetzbl. S. 40) für die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit) vorgeschriebene Abelsche Petroleumprober. Der Apparat muß amtlich beglaubigt sein, und, abweichend von den Ausführungsbestimmungen zu der Kaiserl. Verordnung, muß das Thermometer, welches die Wärme des Öles angibt, bis mindestens 70° C, das Thermometer für das Wasserbad bis mindestens 100° C reichen.

Die Ausführung des Versuchs erfolgt im allgemeinen nach der gleichen Methode wie bei Prüfung des Petroleums auf 21° C Entflammungspunkt, worüber die den Apparaten beigegebene Gebrauchsanweisung die nötigen Angaben enthält. Bei der Prüfung der Öle auf den Entflammungspunkt von 50° C hat man das Wasser auf 85° C zu erhitzen und auf dieser Wärme während der Dauer des Versuchs zu erhalten.

Wenn der gefundene Entflammungspunkt sehr nahe der Grenze von 50°C liegt, muß der beobachtete Entflammungspunkt auf den Normalbarometerstand von 760 mm zurückgeführt werden. Dies erfolgt in gleicher Weise wie bei der gewöhnlichen

Entflammungspunktbestimmung, jedoch unter Benutzung der folgenden Umrechnungstafel:

Hat man also z. B. einen Entflammungspunkt von 49.5° C bei einem Barometerstand von 735 mm beobachtet, so ergibt sich aus der Tafel der maßgebende Entflammungspunkt zu 50.5° C. Hinsichtlich der Berechnung der Mittelzahl und Abrundung der erhaltenen Gradzahlen gelten dieselben Regeln wie bei der amtlichen Petroleumuntersuchung.

dem normalen Barometerstand entsprechenden Entflammungspunkt. auf Entflammungspunkts des beobachteten Tafel zur Umrechnung

	785		48.6 19.4 19.4 49.9 50.4 51.4 52.9
	780		48.7 49.2 50.2 50.2 51.2 52.2 52.2
	775		48.5 49.0 550.0 511.0 52.0 52.0
	02.2		18.4 18.9 19.4 19.9 50.4 51.4 52.4
	292	ters	18.2 19.2 19.2 19.7 19.7 10.2 10.2 10.2 10.2 10.2 10.2 10.2 10.2
	8	nome	0.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.0
	, 22	Ther	8.88.99.99.01.1 8.88.88.88.88.88.1 4.44.44.18.18.18.18.18.18.18.18.18.18.18.18.18.
	20 4	igen	8.24 8.24 9.24 4.25 9.25 1.25 7.1
neter	45 7	rtteil	7.88.89.99.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00.00
Millin	2 01	unde	6.7 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8 6.8
d in	22	des h	1.147 1.148 1.148 1.148 1.156 1.150 1.151 1.151
tan	- 73	len	0 47 0 48 0 48 0 49 0 50 0 50 0 51
eters	730	Grad	47.6 47.8 48.6 48.1 49.6 50.6 50.6
Barometerstand in Millimeter	725	ach	46.8 47.3 47.8 47.8 48.8 49.8 49.8 50.8
B	230	nkt 1	46.6 47.1 47.6 48.1 48.1 49.1 49.6 50.1
	715	ıgspu	46.4 46.9 47.4 47.9 48.4 48.9 49.9 50.4
	210	Entflammungspunkt nach Graden des hundertteiligen Thermometers	16.8 17.3 17.3 18.3 19.8 19.8 19.8 19.8
	202	htfla	16.1 16.6 17.1 17.6 18.1 18.6 19.1 19.6
	695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780		15.9 4 16.9 17.9 17.9 17.9 18.9 18.9 19.9 19.9 19.9 19.9 19.9 19
	695		16.24 16.24 17.24 17.24 18.24 19.24 19.24
	069		15.64 16.01 17.14 17.64 17.64 18.64 19.01
	982		45.9 46.1 46.2 46.4 46.6 46.8 47.0 47.1 47.3 47.5 47.7 47.8 48.0 48.2 48.4 48.5 48.7 48.7 48.9 46.1 46.2 46.8 46.9 47.1 47.3 47.5 47.6 47.8 48.0 48.2 48.3 48.5 48.7 48.9 49.0 49.2 19.4 46.4 46.6 46.8 46.9 47.1 47.3 47.5 47.6 47.8 48.0 48.2 48.3 48.5 48.7 48.9 49.0 49.2 19.4 46.9 47.1 47.3 47.4 47.6 47.8 48.0 48.1 48.3 48.5 48.7 48.8 49.0 49.2 49.4 49.5 49.7 49.9 46.9 47.1 47.3 47.4 47.6 47.8 48.8 48.0 48.1 48.8 49.0 49.2 49.3 49.5 49.7 49.9 50.0 50.2 50.0 50.2 50.4 47.7 47.9 48.1 48.3 48.6 48.8 49.9 49.9 49.6 49.8 50.0 50.0 50.2 50.7 50.9 51.0 51.2 51.4 48.6 48.7 48.8 49.9 50.1 50.3 50.5 50.6 50.6 50.8 51.0 51.2 51.7 51.9 48.9 49.1 49.2 49.4 49.6 49.8 50.0 50.6 50.8 51.0 51.2 51.7 51.9 52.9 49.4 49.6 49.8 50.4 50.6 51.0 51.2 51.7 51.9 51.7 51.9 50.0 50.1 50.3 50.5 50.7 50.8 51.0 51.2 51.7 51.9 52.9 49.4 49.6 49.8 50.4 50.6 50.8 51.0 51.2 51.7 51.9 52.9 52.4 52.5 52.7 52.9

# Preußische<sup>1</sup>) Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Mineralölen vom 7. Februar 1903 in der durch die Polizeiverordnung vom 6. April 1906 abgeänderten Fassung.

- § 1. Die gegenwärtige Polizeiverordnung findet Anwendung auf Rohpetroleum und dessen Destillationsprodukte (leicht siedende Öle, Leuchtöle und leichte Schmieröle), aus Braunkohlenteer oder Steinkohlenteer bereitete flüssige Kohlenwasserstoffe (Photogen, Solaröl, Benzol usw.) und Schieferöle.
- § 2. Die im § 1 aufgeführten Flüssigkeiten werden, wenn sie bei einem Barometerstande von 760 mm bei einer Erwärmung auf weniger als 21 Grade des hundertteiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entwickeln, zur Klasse I, wenn sie solche bei einer Erwärmung von 21 bis zu 65 Graden entwickeln, zur Klasse II, von 65 bis zu 140 Graden zur Klasse III gerechnet. Öle mit höherem Entflammungspunkt sind den Bestimmungen dieser Verordnung nicht unterworfen.

### 1. Abschnitt.

# Vorschriften für Klasse I.

- § 3. 1. In den zum dauernden Aufenthalt und in den zum regelmäßigen Verkehr von Menschen bestimmten Räumen, insbesondere in Wohnräumen, Schlafräumen, Küchen, Korridoren, Treppenhäusern und Kontoren, in Gast- und Schankwirtschaften dürfen, sofern nicht in nachstehendem etwas anderes bestimmt ist, nicht mehr als insgesamt 15 kg der Flüssigkeiten aufbewahrt werden.
- 2. Die Aufbewahrung darf in den im Absatz 1 genannten Räumen nur in geschlossenen Gefäßen erfolgen. Gefäße zur Aufbewahrung größerer Mengen als 2 kg müssen aus verzinntem, verzinktem oder verbleitem Blech hergestellt sein; ihre Öffnungen sind durch sicher mit dem Gefäß verbundene, auswechselbare, feinmaschige Draht-

<sup>1)</sup> In den übrigen Bundesstaaten haben andere Verordnungen Gültigkeit. Eine Vereinheitlichung dieser Verordnungen sollte durch eine neue preußische Verordnung herbeigeführt werden, der sich die übrigen Bundesregierungen anschließen sollten. Ein Entwurf dieser Verordnung ist in der Zeitschr. Petroleum VIII, Jahrgang 1913, Nr. 19 abgedruckt. Seine Durchführung ist noch nicht erfolgt.

netze gegen das Hindurchschlagen von Flammen zu sichern¹). Die Nähte der Gefäße müssen, sofern sie nicht durch Nietung, Hartlötung oder Schweißung hergestellt sind, doppelt gefalzt und gelötet sein. Dicht verschlossene Gefäße müssen ein Sicherheitsventil (Federventil, Schmelzplatte) haben, das bei Erhitzung der Gefäße eine schädliche Dampfspannung verhütet. Das Umfüllen von einem Gefäß in ein anderes darf nur bei Tageslicht, bei Außenbeleuchtung, bei elektrischem Glühlicht oder unter Benutzung von elektrischen oder Davyschen Sicherheitslampen erfolgen.

§ 4. 1. In den Verkaufs- und sonstigen Geschäftsräumen der Kleinhändler dürfen insgesamt 30 kg der Flüssigkeiten aufbewahrt werden, wenn diese Räume in keiner Verbindung mit Räumen der im § 3 Abs. 1 gedachten Art stehen oder von ihnen rauch- und feuersicher abgeschlossen sind, jedoch dürfen Verkaufs- oder sonstige zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten dieser Klasse dienende Geschäftsräume mit Kontoren in Verbindung stehen, wenn sie zusammen von den übrigen im § 3 Abs. 1 genannten Räumen rauch- und feuersicher abgeschlossen sind.

Werden vorstehende Bestimmungen nicht erfüllt, so sind die Lagermengen in den Verkaufs- oder sonstigen Geschäftsräumen der Kleinhändler gemäß § 3 Abs. 1 zu beschränken.

- 2. Hinsichtlich der Aufbewahrung und des Umfüllens gelten die Vorschriften der §§ 3 Abs. 2 und 13 Abs. 2.
- $\S$ 5. 1. Mengen von mehr als 30 kg, aber nicht mehr als 300 kg, dürfen nur nach vorausgegangener Anzeige an die Ortspolizeibehörde gelagert werden.
- 2. Sie dürfen in Kellern oder zur ebenen Erde gelegenen Räumen, die durch massive Wände und Decken von allen übrigen Räumen geschieden sind, keine Abflüsse nach außen (Straßen, Höfen usw.), keine Heizvorrichtungen und Schornsteinöffnungen und reichliche Lüftung haben, gelagert werden, sofern die Aufbewahrung in eisernen Fässern oder in hart gelöteten oder genieteten Metallgefäßen mit luftdichtem Verschluß, unter Beachtung der Bestimmungen im § 13 Abs. 2 erfolgt. Kellerräume, die eine unmittelbare Verbindung mit solchen Treppenhäusern besitzen, welche den einzigen Zugang zu höher liegenden, zum regelmäßigen Aufenthalt oder zum Verkehr von Menschen bestimmten Räumen bilden, sowie Kellerräume, die zum Lagern von Zündwaren oder Explosivstoffen dienen, dürfen zur Lagerung nicht benutzt werden. Der zur Lagerung dienende Teil der Räume muß mit einer aus undurchlässigem und feuersicherem Baustoff hergestellten Sohle und

<sup>1)</sup> Nach einem Ministerial-Erlaß v. 21. Nov. 1911 hat der vorstehende Satz folgende Änderung erhalten: "Gefäße zur Aufbewahrung größerer Mengen als 2 kg müssen aus verzinntem, verzinktem oder verbleitem Blech hergestellt sein; ihre Öffnungen sind durch sicher mit dem Gefäß verbundene, haltbare Einsätze (feinmaschige Drahtnetze oder andere, gleich wirksame Mittel) gegen das Hindurchschlagen von Flammen zu sichern."

Umwehrung von solcher Höhe umgeben sein, daß der Raum innerhalb der Umwehrung die aufbewahrten Flüssigkeiten vollständig aufzunehmen vermag. Die Türen der Lagerräume müssen nach außen aufschlagen und rauch- und feuersicher sein.

- 3. Das Umfüllen der Flüssigkeiten in solchen Lagerräumen darf nur mittels Hahn oder Pumpe bei Tageslicht, bei Beleuchtung durch unter Luftabschluß brennende Glühlampen mit dicht schließenden Überglocken, die auch die Fassung einschließen, oder bei dicht von dem Raume abgeschlossener Außenbeleuchtung erfolgen. Schalter und Widerstände dürfen in dem Raume nicht vorhanden sein. Das Anzünden von Feuer oder Licht sowie das Rauchen in dem Lagerraum ist untersagt. Diese Vorschrift ist an den Eingangstüren zum Lagerraum in augenfälliger, dauerhafter Weise anzubringen.
- 4. Die Lagerung der Flüssigkeiten in anderen als den in Abs. 2 bezeichneten Umschließungen ist nur im Freien oder in besonderen Schuppen, die auf eingefriedigten Grundstücken errichtet werden, gestattet. Bei der Lagerung im Freien muß das Fortfließen der Flüssigkeiten durch Tieferlegung der Sohle oder durch eine aus feuersicherem Baustoff hergestellte Umwehrung verhindert werden. Auf die Schuppen finden die Vorschriften der Abs. 2 und 3 dieses Paragraphen sinngemäß Anwendung.

Das Betreten der Lagerstätte durch Unbefugte muß in augenfälliger Weise durch Anschlag verboten, Lagergefäße im Freien müssen vor mutwilliger Beschädigung durch Vorübergehende beschützt sein.

§ 6. 1. Mengen von mehr als 300 kg, aber nicht mehr als 2000 kg, bei beliebiger Umschließung, oder von nicht mehr als 50000 kg bei Aufbewahrung in Tanks dürfen nur mit Erlaubnis der Ortspolizeibehörde gelagert werden. Diese Erlaubnis ist je nach der Menge der zu lagernden Flüssigkeiten und der örtlichen Beschaffenheit der Lagerstätte an die Bedingung der Freilassung einer Schutzzone von 20 bis 30 m zu knüpfen.

Im übrigen sind die nach den örtlichen Verhältnissen notwendigen Vorschriften in sinngemäßer Anwendung der Bestimmungen des § 7 festzusetzen.

- 2. Falls besondere Umstände es als angängig erscheinen lassen, kann die Lagerung von Mengen bis zu 2000 kg ausnahmsweise nach den Bestimmungen des § 5 Abs. 2, 3 und 4 gestattet werden, sofern die Aufbewahrung der Flüssigkeiten in eisernen Fässern oder in Metallgefäßen mit Sicherheitsverschluß (s. § 3 Abs. 2) erfolgt und sich über dem Lagerraum keine zum Aufenthalt oder Verkehr von Menschen bestimmten Räume befinden.
- § 7. Mengen von mehr als 2000 kg bei beliebiger Umschließung, oder von mehr als 50000 kg in Tanks dürfen nur auf besonderen Lagerhöfen und nur mit Erlaubnis der Landespolizeibehörde gelagert werden. Diese Erlaubnis ist, falls nicht besondere Umstände einzelne Abweichungen als zulässig erscheinen lassen, an die nachstehenden Bedingungen zu knüpfen.

- a) Mengen über 50000 kg dürfen nur in Tanks aufbewahrt werden.
- b) Der zur Aufbewahrung der Flüssigkeiten benutzte Teil des Lagerhofes muß entweder tiefer als das umliegende Gelände angelegt oder mit einem kräftigen, rasenbelegten Erdwall von mindestens 0,5 m Kronenbreite umgeben werden. Der durch die Tieferlegung der Lagersohle oder durch die Umwallung gebildete Raum muß dreiviertel der größten zu lagernden Menge an Flüssigkeiten aufzunehmen imstande und auf allen Seiten mit einer Schutzzone von 50 m Breite umgeben sein. Sofern die Schutzzone nicht auf dem eigenen Gelände des Betriebsunternehmers liegt, hat letzterer nachzuweisen, daß die Bebauung des außerhalb seines Geländes liegenden Teils für die Dauer des Bestehens des Lagerhofes durch rechtsgültige Verträge oder in anderer Weise (Flüsse, Kanäle od. dgl.) ausgeschlossen ist.

Als Lagerhof gilt der Raum zwischen den äußeren oberen Böschungskanten der die Lagerstätte bildenden Erdgrube oder Umwallung einschließlich der Schutzzone.

Die Erdwälle dürfen weder durch Ausgänge noch durch Auslässe für die Tagewässer unterbrochen werden. Übergänge über die Umwallungen müssen feuersicher hergestellt werden.

c) Werden zur Aufbewahrung der Flüssigkeiten innerhalb des vertieft angelegten oder umwallten Teils des Lagerhofes Schuppen benutzt, so müssen dieselben, soweit sie nach den baupolizeilichen Vorschriften aus Holz erbaut werden dürfen, außen mit guter Dachpappe bekleidet, ferner mit feuersicherer Bedachung, ordnungsmäßig angelegten und zu unterhaltenden Blitzableitern und mit genügenden Lüftungseinrichtungen versehen werden. Die Fenster der Schuppen sind durch Drahtgitter zu sichern oder mit Drahtglas zu verglasen.

Tanks müssen vor ihrer Benutzung durch Füllen mit Wasser auf ihre Dichtigkeit geprüft werden und sind mit ordnungsmäßig anzulegenden und zu unterhaltenden Blitzableitern zu versehen, die, falls die Tanks aus Eisen bestehen, mit den Eisenmassen der Tanks zu verbinden sind. Am höchsten Punkte jedes Tanks ist ein bei frei stehenden Tanks nach unten führendes eisernes Lüftungsrohr von angemessener Weite anzubringen, das in solcher Entfernung von der Erdoberfläche ausmünden muß, daß die aus dem Rohr entweichenden Gase nicht durch Unvorsichtigkeit entzündet werden können. Innerhalb des Rohrs sind, gleichmäßig verteilt, mindestens drei engmaschige Drahtnetze aus Kupfer oder einem anderen nicht rostenden Metall so anzubringen, daß sie leicht nachgesehen und erneuert werden können.

d) In der Schutzzone des Lagerhofes dürfen weder Bauwerke errichtet, noch Fässer aus brennbarem Material gelagert werden. Dagegen dürfen Abfüllschuppen, Wiege- und Pumphäuser, letztere auch, wenn sie mit Benzin-, Petroleum- oder Gasmotoren ausgerüstet sind, unter denselben Bedingungen wie Lagerschuppen innerhalb des umwallten Teils des Lagerhofes angelegt werden, Reparatur- und Böttcherhaus, Wiege- und Pumpenhaus auch außerhalb der Umwallung, sofern die Schutzzone von diesen Häusern ab gerechnet wird.

Außerhalb des Lagerhofs sind alle den Zwecken desselben dienliche Anlagen, insbesondere auch Dampfkesselanlagen und Gebäude, mit folgenden Einschränkungen gestattet:

- 1. Sofern auf dem außerhalb des Lagerhofes von seinen Nebenanlagen in Anspruch genommenen Gebäude eine Wohnung für einen die Aufsicht über den Lagerhof führenden Angestellten, z. B. für einen besonderen Wächter, angelegt werden soll, so muß der Hofraum derselben durch eine zwei Meter hohe Mauer von den übrigen Gebäuden abgetrennt werden. Der Hofraum oder die Wohnung müssen einen Ausgang unmittelbar ins Freie besitzen. Die Bestimmungen der Ziffer e dieses Paragraphen treten für dieses Gebäude bei genauer Beachtung der von der Landespolizeibehörde in jedem solchen Falle besonders vorzuschreibenden Sicherheitsmaßregeln außer Kraft.
- 2. Abfüllschuppen außerhalb des Lagerhofes müssen mit massiven, nicht durch Öffnungen unterbrochenen Umfassungsmauern von solcher Höhe oder mit so vertiefter Sohle ausgeführt werden, daß die in Schuppen befindlichen Flüssigkeiten nicht nach außen ablaufen können. Welche Mengen abgefüllter Flüssigkeiten sich jeweilig in Abfüllschuppen befinden dürfen, setzt die Landespolizeibehörde bei Erteilung der Erlaubnis fest. Außerdem bleibt es der Landespolizeibehörde überlassen, wegen einer Zufahrt für Löschgeräte Bestimmungen zu treffen
- e) Auf dem von dem Lagerhof und seinen Nebenanlagen in Anspruch genommenen Gelände darf nur bei Tageslicht oder elektrischer Beleuchtung, in den Schuppen auch bei Außenbeleuchtung mit zuverlässigen, polizeilich geprüften Lampen gearbeitet werden. Das Anzünden der letzteren muß außerhalb des Lagerhofes erfolgen. Die Fenster, an denen die Außenbeleuchtung angebracht ist, dürfen nicht zu öffnen sein. Bogenlicht darf nur im Freien unter Verwendung unten dicht abgeschlossener Glocken, elektrisches Glühlicht gemäß § 5 Abs. 3 innerhalb von Räumen nur bei Anwendung kräftiger Schutzglocken verwendet werden. Die elektrischen Beleuchtungs- und die Blitzableiteranlagen sind vor der Inbetriebnahme und je in Jahresfrist durch einen polizeilich anerkannten Sachverständigen auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

Feuer oder offenes Licht darf innerhalb des Lagerhofes, außer wo solches durch 'diese Verordnung ausdrücklich gestattet ist, nicht brennen, auch darf daselbst nicht geraucht werden. Das Einbringen von Zündwaren in den Lagerhof ist untersagt. Diese Vorschriften sind in allen Zugängen zu dem vom Lagerhof und seinen Nebenanlagen in Anspruch genommenen Gelände in augenfälliger Weise durch dauerhafte Anschläge bekanntzumachen.

f) Die zur Aufbewahrung der Flüssigkeiten dienenden Erdgruben, Schuppen oder Tanks dürfen nur dann unmittelbar in oder auf gewachsenem Boden angelegt werden, wenn dieser hinreichende Undurchlässigkeit und Tragfähigkeit besitzt. Sind diese nicht vorhanden, so müssen mindestens die Sohle des umwallten oder vertieften Lagerhofes, des Faßlagers und der Abfüllschuppen aus undurchlässigem

Material hergestellt und Tanks hinreichend fundamentiert werden. Ergeben sich später Tatsachen, die auf eine Verunreinigung des Bodens oder Grundwassers außerhalb des Lagerhofes durch die auf demselben und in den Nebenanlagen desselben gelagerten Fässer und Flüssigkeiten schließen lassen, so ist der Betriebsunternehmer auf Erfordern der örtlichen Polizeibehörde gehalten, diesen Übelständen abzuhelfen.

- g) Werden zur Lagerung Tanks benutzt, die durch ein Mannloch befahren werden können, so sind auf dem Lagerhofe zwei Rettungsseile und zwei mit selbsttätigem Luftzutritt wirkende Atmungsapparate bereit zu halten. Die Tanks sind vor dem Befahren durch Einführen von Dampf, Preßluft oder Sauerstoff gut zu lüften.
- h) Das Betreten des Lagerhofes außerhalb der Arbeitszeit ist außer dem Wächter nur den hierzu vom Betriebsunternehmer ermächtigten Aufsichtspersonen unter Benutzung polizeilich geprüfter und in gutem Zustande befindlicher Sicherheitslampen zu gestatten.
- § 8. Die Beförderung von Glasballons mit Flüssigkeiten der Klasse I in Wagenladungen ist nur unter Beobachtung folgender Vorsichtsmaßregeln gestattet:
- a) Die Ballons müssen mit Stroh, Heu, Kleie, Sägemehl, Infusorienerde oder ähnlichen lockeren Stoffen in Körben, Kübeln oder Kisten fest verpackt sein und die Aufschrift "Feuergefährlich" tragen.
- b) Der Wagen muß mit einer gut zu befestigenden Schutzdecke versehen sein und im Schritt fahren.
- c) Jeder Wagen muß außer dem Führer von einer erwachsenen Person begleitet werden. Diesen Personen ist das Rauchen auf dem Wagen streng zu verbieten.
- d) Wenn Flüssigkeit ausfließt, so hat eine der begleitenden Personen sofort der Polizeibehörde Anzeige zu machen, während die andere die Verbreitung der Flüssigkeit durch Aufstreuen von Sand tunlichst zu hindern und das Publikum fernzuhalten hat, bis zur Beseitigung der Gefahr die erforderlichen polizeilichen Anforderungen getroffen sind.
- e) Für die Beförderung einzelner Glasballons auf Wagen finden nur die Vorschriften unter Ziffer a und b Anwendung.

### Abschnitt 2.

# Vorschriften für Klasse II.

- $\S$ 9. In den im  $\S$ 3 Abs. 1 bezeichneten Räumen dürfen nicht mehr als 25 kg der Flüssigkeiten aufbewahrt werden.
- § 10. In den Verkaufs- und sonstigen Geschäftsräumen der Kleinhändler dürfen insgesamt bis zu 50 kg Flüssigkeiten dieser Klasse in beliebigen, geschlossenen Gefäßen, größere Mengen bis zu 200 kg im Faß aufbewahrt werden. Bei Verwendung von geschlossenen, mit Abfüllvorrichtung versehenen Metallgefäßen, die unter Benutzung von Pumpen oder flammenerstickenden, gepreßten Gasen mit Vorratsfässern in Nebenräumen oder Kellern in Verbin-

dung stehen, darf die Gesamtmenge dieses Vorrates bis zu 600 kg betragen. Bei anderer Art der Abfüllung dürfen gleiche Mengen nur auf Höfen, in Schuppen oder solchen Kellern gelagert werden, die von angrenzenden Räumen feuersicher abgeschlossen sind.

- § 11. 1. Mengen von mehr als 600 kg, aber nicht mehr als 10000 kg, dürfen nach erfolgter Anzeige an die Ortspolizeibehörde in Räumen zu ebener Erde oder in Kellern unter Beachtung der Vorschriften des § 5 Abs. 2 und 3, jedoch ohne Beschränkung der Aufbewahrung in eisernen Fässern oder in Metallgefäßen oder nach § 5 Abs. 4 gelagert werden.
- 2. Mengen von mehr als 10000 kg, aber nicht mehr als 50000 kg, dürfen nur mit Erlaubnis der Ortspolizeibehörde gelagert werden. Bei Aufbewahrung solcher Mengen in Tanks ist eine Schutzzone dann nicht erforderlich, wenn die Behälter ganz unter der Erde eingegraben sind. In allen anderen Fällen sind die nach den örtlichen Verhältnissen notwendigen Bedingungen unter Anlehnung an die im § 7 enthaltenen Vorschriften mit der Maßgabe vorzuschreiben, daß die Schutzzone je nach den örtlichen Verhältnissen bei frei stehenden Tanks bis auf 5 m, bei Lagerung in anderer Umschließung bis auf 10 m beschränkt werden kann.
- 3. Mengen von mehr als 50000 kg dürfen nur mit landespolizeilicher Erlaubnis gelagert werden. Dabei finden die Vorschriften des § 7b—h mit der Maßgabe Anwendung, daß die Schutzzone bei einer 500000 kg nicht übersteigenden Menge je nach den örtlichen Verhältnissen bis auf 20 m beschränkt werden kann.

### Abschnitt 3.

### Vorschriften für Klasse III.

§ 12. 1. Bei der Lagerung von Mengen von nicht mehr als 10000 kg in Fässern ist das Fortfließen der Flüssigkeiten durch Tieferlegung der Sohle oder durch eine aus undurchlässigem und feuersicherem Baustoff hergestellte Umwehrung zu verhindern.

2. Mengen von mehr als 10000 kg, aber nicht mehr als 50000 kg, dürfen nach erfolgter Anzeige an die Ortspolizeibehörde auf besonderen Lagerhöfen oder in Lagerhäusern aufbewahrt werden.

Soweit nicht auf Lagerhöfen in demjenigen Teil, in dem die Flüssigkeit aufbewahrt wird, durch Tieferlegung der Sohle dafür gesorgt ist, daß die Flüssigkeiten im Falle des Auslaufens nicht fortfließen können, ist der Lagerhof mit einer massiven Mauer oder einem genügend starken Erdwall zu umgeben. Bei Unterbrechungen derselben ist durch genügend hohe Bordschwellen das Fortfließen von Öl zu verhindern. Zur Beleuchtung der Lagerhöfe müssen geschlossene Laternen benutzt werden.

Lagerhäuser müssen massiv und mit feuersicherer Bedachung gebaut werden und so beschaffen sein, daß das Aussließen der Flüssigkeiten im Falle eines Brandes aus dem Lagerhause verhindert wird. Die Lagerräume dürfen keinen Zugang zu anderen Räumen haben, ihre Zugänge müssen unmittelbar ins Freie führen. Hinsichtlich der Beleuchtung und der Benutzung von Feuer und Licht sind die Vorschriften des § 5 Abs. 3 maßgebend.

Der Ortspolizeibehörde bleibt es überlassen, wegen einer Zufahrt für Löschgerätschaften Bestimmungen zu treffen. Das Betreten der Lagerhöfe und Lagerräume außerhalb der Arbeitszeit ist nur gemäß den Bestimmungen des § 7 h den daselbst bezeichneten Personen zu gestatten.

3. Die Aufbewahrung von Mengen von mehr als 50000 kg unterliegt den Bestimmungen des § 11 Abs. 3 mit der Maßgabe, daß die Schutzzone bei einer 500000 kg nicht übersteigenden Menge je nach den örtlichen Verhältnissen bis auf 10 m eingeschränkt werden kann.

### Abschnitt 4.

## Gemeinsame Bestimmungen.

§ 13. 1. Werden der Klasse nach verschiedene unter diese Verordnung fallende Flüssigkeiten miteinander oder mit anderen leicht entzündlichen Flüssigkeiten (Spiritus, Ätherarten, Spritlacken u. dgl.) in demselben [Raum oder in solchen Räumen, welche nicht feuersicher voneinander getrennt sind, zusammen gelagert, so finden, unbeschadet der für die anderen leicht entzündlichen Flüssigkeiten etwa bestehenden besonderen Vorschriften, auf die Gesamtmenge aller leicht entzündlichen Flüssigkeiten hinsichtlich des Lagerraumes die für die leichtest entflammbare Flüssigkeit geltenden Vorschriften Anwendung. Die Beschaffenheit der Gefäße bestimmt sich nach Art und Menge der einzelnen Flüssigkeiten.

In den Verkaufs- und sonstigen Geschäftsräumen der Kleinhändler dürfen Mineralöle miteinander oder mit anderen leicht entzündlichen Flüssigkeiten bis zu einer Gesamtmenge von 150 kg aufbewahrt werden. Darunter dürfen sich bis zu 30 kg Mineralöle der Klasse I befinden, wenn die Vorschriften des § 4 erfüllt sind; im anderen Falle bestimmt sich die Höchstmenge letzterer Flüssigkeiten nach § 3.

- 2. An den in den Lagerräumen zur Aufbewahrung der Flüssigkeiten dienenden Gefäßen oder auf besonderen, dabei angebrachten Tafeln muß die leicht lesbare und nicht verwischbare Aufschrift "Feuergefährlich" und eine Bezeichnung angebracht sein, welche die Tara und das Fassungsvermögen nach dem Gewicht derjenigen Flüssigkeit angibt, für welche die Gefäße dienen. Bei Berechnung der gelagerten Flüssigkeiten werden auch die nur teilweise gefüllten Gefäße nach ihrem vollen Fassungsvermögen berechnet.
- § 14. 1. Leere Fässer aus brennbarem Material dürfen in denjenigen Fällen, in welchen ein Lagerhof ganz oder teilweise (vgl. §§ 11, 12) nach den Vorschriften des § 7 angelegt werden muß, außerhalb der Schutzzone in beliebigen Mengen gelagert werden, jedoch müssen die Stapel je nach den örtlichen Verhältnissen 5—10 m von den Grenzen und allen Gebäuden entfernt bleiben. Den Behörden, welche

die Erlaubnis zu erteilen haben, bleibt es überlassen, für Löschgerätschaften fahrbare Zuwege anzuordnen.

2. Welche Menge leerer Fässer aus brennbarem Material in anderen Fällen aufgestapelt werden dürfen, unterliegt der Festsetzung der örtlichen Polizeiverwaltung mit der Maßgabe, daß Faßstapel von mehr als 1500 Fässern nur zulässig sind, wenn sie 5—10 m von Gebäuden entfernt bleiben und für Löschgerätschaften fahrbare Zuwege besitzen oder vollständig isoliert im Freien angelegt werden.

### Abschnitt 5.

# Übergangs- und Schlußbestimmungen.

- § 15. 1. Diese Verordnung findet keine Anwendung auf die Aufbewahrung der im § 1 bezeichneten Flüssigkeiten in den der Aufsicht der Bergbehörden unterstehenden Betrieben und in solchen an den Gewinnungsstätten des Rohpetroleums, sowie auf die Mitnahme der Flüssigkeiten in Motorwagen. Für die Aufbewahrung und Verarbeitung in gewerblichen Anlagen, die unter den § 16 der Reichsgewerbeordnung fallen, hat die genehmigende Behörde, für den Verkehr auf Zollhöfen und in Güterschuppen auf Bahnhöfen sowie Tankwagen auf Ladegleisen die daselbst zuständige Aufsichtsbehörde die Bedingungen festzusetzen.
- 2. Die Verordnung findet auf andere, nicht im Abs. 1 genannte gewerbliche Anlagen, in denen die Flüssigkeiten bearbeitet oder zu technischen Zwecken verwendet werden, mit der Maßgabe Anwendung, daß Menge und Art der Lagerung der zum Gewerbebetriebe bestimmten Flüssigkeiten, unbeschadet der etwa für diese Betriebe ergangenen oder noch zu erlassenden besonderen Vorschriften, von der örtlichen Polizeiverwaltung nach Anhörung der zuständigen Gewerbeinspektion festzusetzen sind.
- § 16. 1. Sind die in den §§ 3—14 getroffenen Vorschriften erfüllt, so dürfen in bestehenden, zur Lagerung von Flüssigkeiten polizeilich angemeldeten oder genehmigten Lagerräumen und Lagerhöfen die durch diese Verordnung festgesetzten Höchstmengen nach Anmeldung bei der zuständigen Behörde ohne weiteres gelagert werden.
- 2. Im übrigen müssen die beim Inkrafttreten dieser Verordnung vorhandenen Lagerräume, Lagerhöfe und gewerblichen Anlagen innerhalb zweier Jahre den Bestimmungen dieser Verordnung entsprechend eingerichtet werden.

Die Bestimmungen über die Schutzzone sowie diejenigen des § 7 d und f finden auf bestehende Anlagen keine Anwendung.

- § 17. Ausnahmen von den Bestimmungen dieser Verordnung können auf Antrag durch die Landespolizeibehörden genehmigt werden.
- § 18. Übertretungen dieser Verordnung werden, sofern nicht die Bestimmungen des Strafgesetzbuches Anwendung finden, mit Geldstrafe bis zu 60 Mark oder entsprechender Haft bestraft.
  - § 19. Diese Polizei-Verordnung tritt am 1. April 1903 in Kraft.

# Namenverzeichnis.

Abel 26, 148 Allen, Irving C. 11 Allner 40, 41, 44

Beck 163 Beckmann 166 Bergius 124 Börnstein 115 Bueb 42 Bunte 23, 55

Constam u. Schläpfer 13, 40, 41, 50, 53, 54, 62, 163

Diesel 133 Dieterich 20, 21, 77 Drake, Colonel 3

Engler 2, 100, 101, 153, 157, 160, 168 Engler-Höfer 135

Fischer 110 Follmann 101, 104, 121 Frank 55 Frank-Caro 109 Frasch 13

Glaser 170 Graefe 13, 90, 136, 142, 162 Gwosdz 52 Goebell 120, 125, 128 Gluud 120

Heirmann 23, 131 Heußler 168 Höfer 2, 13 Höring 110, 111 Hofmann-Marcusson 162, 171 Holde 21, 80, 103, 135, 136, 137 Humphreys u. Glasgow 48, 52

Immenkötter 168

Junkers 168

Karawajew 136 Kißling 25, 142 Klar 113, 114 Kraemer 36, 53, 160, 169

Landolt-Börnstein 23, 135, 136, 137 Langbein 165, 166 Lohmann 168 Lunge-Köhler 62

Mallmann 37, 62 Mendelejeff 2, 143 Methews u. Goulden 49 Mohr 75, 96 Möllers 41 Müller, J. M. 50 Muspratt 41, 53

Neubronner 104, 107 Neumann 18, 23, 137

Ochsenius 3

Pensky-Martens 150

Ramsay 131 Redwood 25 Reitmayer 55 Rieppel 38, 97, 154 Ries 45, 46 Rispler 64

Scheithauer 89, 91, 92, 93, 95, 102, 103, 105, 106 Schmitz, L. 150, 157 Schmitz, P. Edmund 142 Schreiber 71 Schulz 169 Senger 143, 159, 163 Singer 102, 172 Soxleth 164, 171 Spilker 44, 53, 62, 68, 72, 76, 142, 160, 169

Steinschneider-Porges 17 Sußmann 81

Submann 81 Strobach 113

Ubbelohde 156, 157

Warschauer 131 Wieland 110 Windisch 132 Wright 61

Young 75, 131

Ziegler 109

# Sachverzeichnis.

Abelscher Apparat 26, 148 Benzin, Lagerung u. Transport 22, Aceton 77 — Luftbedarf 18 [191—199 Aerogengas 24 Luftgas aus — 23 Alkoholometer 132 - Motoren- 20 Anwärmen s. auch Vorwärmen - Normal- 170 - von Naphtalin 86 — Schwer- 19, 182 — von Teeröl 82 — Siedeanalyse 19, 107, 125, 156 Anthrazenöl 70 — Wasch- 20 - Zollerleichterungen21,183-186 Aschengehalt, Bestimmung 164 — von Erdöl 13 - Spez. Gew. 19, 20, 107, 125 Benzol, Aufnahmefähigkeit der — von Petroleum 27 - von Teeröl 84 Luft für 75 — von Schieferteer 104, 105 – im Braunkohlenteer 90 von Torfteerölen 112 — Dampfspannung 75 — von Holzteerölen 114 - Elementaranalyse 73 - von Sulfitlauge 115 — im Erdöl 1 - von Brennstoffen 121 - Flammpunkt 72, 73 Asphalt 100 - Gefahrenklasse 75 Asphaltgehalt, Bestimmung 170 Gehalt des Steinkohlenteers 37 — von Erdöl 14 - Gehalt des Wassergasteers 49 von Steinkohlenteer 37 — Gehalt der flüssigen Kohlen-Astatki 29 wasserstoffe 55 - Gewinnung 70 Ausdehnungskoefizient 134 Autin, Erstarrungspunkt 76 – Handelsbezeichnung und  ${f Z}$ u-- Elementaranalyse 76 sammensetzung 72, 73 - Flammpunkt 76 Harzbestandteile 76 - Heizwert 76 Heizwert 73 Luftbedarf 76 Kältebeständigkeit 75 Siedeanalyse 76 – Luftbedarf 73 Spez. Gew. 76 Schema der Handelssorten 73 – Zusammensetzung 76 — Schwefelgehalt 73, 161 Benzin, amerikanisches 17, 20 - Siedeanalyse 73, 74 — russisches 18 — Spez. Gew. 73, 74 Spiritusgemisch 77, 131 — indisches 18, 20 Benzolreihe, chem. Charakter 38 — Autoluxus 20 Benzolwascher 59, 71 — Automobil 20 Gew. 146 -- aus Braunkohlenteer 95, 125 Beaumégrade, Umrechnung in spez. - aus Gasflammkohle 125 Bitumen 1, 87, 99, 100 — aus Fettkohle 125 Blauöl s. Gasöl — aus Paraffin 125 Braunkohlenteer, Benzin 95, 125 aus Schieferteer 107 Eigenschaften 89, 120, 122 - aus Torfteer 125 — Gewinnung 86, 117 — chem. Zusammensetzung 17 — Ole zur Wassergasbereitung 49 — Produktion 93 — Dampfspannung 23 - Einfuhr 21 — chem. Charakter 89, 90, 116 — Elementaranalyse 18 - Schmelzpunkt 89 Schwefelgehalt 90 Explosionsbereich 23 - Flammpunkt 21 - Siedeanalyse 122, 162 - Feuergefährlichkeit 21 — Spez. Gew. 89, 122 - Übersicht über die Verarbei-— Gefahrenklasse 21 Handelssorten 20 tungsprodukte 93

— Verarbeitung 91, 126, 123, 127

- Heizwert 18, 125

Brennpunkt, Bestimmung 151 Elementaranalyse von Vertikal-Cyklopentadien 76 ofenteer 44 Dampfspannung von Benzin 23 - von vegetabilischen Ölen 134 — von Benzol 75 - von Wassergasteer 50 - von Naphtalin 86 Entflammungspunkt s. auch - von Petroleum 25 Flammpunkt **[50** — von Spiritus 131 Entwässerung von Wassergasteer von Spiritus-Benzolgemisch 131 Erdöl s. auch Rohöl Destillation, trockene 31, 102, 109, Aschengehalt 13 - s. a. Siedeanalyse [112,116,117 - Asphaltgehalt 14 - von Erdöl 15 — Destillation, Raffination 15, 17 - von Steinkohlenteer 63, 64, 123 Elementaranalysen 12 — von Braunkohlenteer 91, 123 Geschichte 3 — von Holzteer 114 - Gewinnung 6 — von Schieferteer 105 — Heizwert 14 — von Torfteer 111 - Lagerung 6 Dieselmotor 11, 38 — Luftbedarf 14 Drakorubinprobe 21 Produktion 4 Drehofen 117 - Schlammgehalt 1, 12 Einfuhr von Benzin 21 - Schwefelgehalt 2, 12 - Siedeanalyse 8 — von Gasöl 29 Elementaranalyse, Ausführung 164 - Transport 7 [produkte 16 - von Autin 76 - Übersicht der Verarbeitungs-- von Benzin 18, 125 - Verwendung als Heiz- und — von Benzol 73 Viskosität 13 Treiböl 9 — von Erdöl 12, 14 stoffen 56 - Vorkommen und Entstehung 2 von flüssigen Kohlenwasser-von Fresol 99 - Zollbelastung 9 - Zusammensetzung 1 - von Holzteer 113 Erdreservoire 6 — von Holzteerölen 114 Ergin 77 — von Braunkohlenteer 122 Erstarrungspunkt von Autin 76 — von Braunkohlenteerölen 127 — Bestimmung 154 von Gasöl aus Braunkohlenteer von Gasöl aus Braunkohlenteer — von Gelböl 96 — von Gelböl 96 -- von Gasöl 29 — von Paraffinöl 98 von Horizontalofenteer 40 — von Rotöl 96 - von Kammerofenteer 47 Explosionsbereich von Benzin 23 von Kreosotöl 98 Faßtransport von Erdölprodukten 7 - von Masut 30 - von Teeröl 82 — von Naphtalin 86 Fette, pflanzliche und tierische 133 - von Naphtetine 30 Fettöl 98 — von Olgasteer 54 Feuergefährlichkeit von Benzin 21 Flammpunkt von Autin 76 — von Paraffinöl 96, 97, 98 — von Petroleum 27 — von Benzin 21 — von Benzol 72, 73 — von Solaröl 96 — von Spiritus 130 — Bestimmung nach Abel 148 von Schieferteer 104 — — nach Pensky-Martens 150 - von Schieferteerölen 107, 108 — — im offenen Tiegel 151 - von Steinkohlenteer 122 – von flüssigen Kohlenwasser-— von Steinkohlenteerölen 126 stoffen 56 — von Torfteer 110, 123 von Gasöl aus Braunkohlenteer — von Torfteerölen 112, 128 - von Gasöl aus Erdöl 29 – von Gelböl 96 — von Sulfitlauge 115 — von Teeröl 84 von Heizöl 11

Flammpunkt von Horizontalofen-	Gasöl, Viskosität 97
teer 42	- Zusammensetzung 97
- von Kammerofenteer 17	Gasolin 16, 20
— von Kreosotöl 98	Gefahrenklasse von Benzin 21
— von Masut 30	— von Benzol 75
— von Naphtalin 86	Gelböl, Elementaranalyse 96
— von Naphtetine 30	— Erstarrungspunkt 96
— von Ölgasteer 54	Flammpunkt 96
— von Paraffinöl 97	— Heizwert 96
— von Petroleum 26	— Viskosität 96
— von Rotöl 96	- Siedeanalyse 96
— von Solaröl 96	— Spez. Gew. 96
— von Spiritus 131	Generatorteer 117
— von Teeröl 80, 84	— aus Braunkohle 110, 122
— von Schieferteer 104, 106	— aus Steinkohle 120, 122
- von Schieferteerölen 107, 108	— aus Torf 123
<ul><li>von Torfteerölen 112, 128</li></ul>	Generatorteeröl aus Braunkohle 127
— von Holzteerölen 114	- aus Steinkohle 126
— von Steinkohlenteer 122	— aus Torf 128
- von Steinkohlenteer 122 - von Steinkohlenteerölen 126	
	Gewichtsprozente bei Spiritus 131
- von Braunkohlenteer 122	Grünöl s. Gasöl
— von Braunkohlenteerölen 127	Heizöl, amerikanische Lieferungs-
— von Tetralin 78	bedingungen 11, 172
von vegetabilischen Olen 134	— Spez. Gew. 11
Flüssige Kohlenwasserstoffe	— Viskosität 11
s. unter Kohlenwasserstoffe	- Wassergehalt 11
Fresol, spez. Gew. 99	Heizwert von Autin 76
— Elementaranalyse 99	— Bestimmung 165
— Flammpunkt 99	— von Benzin 18, 125
- Heizwert 99	— von Benzol 73
- Luftbedarf 99	- von Erdöl 14 [stoffen 56
- Siedeanalyse 99	- von flüssigen Kohlenwasser-
Gasöl (aus Erdöl), Einfuhr 27	— von Gasöl aus Erdöl 29
— als Destillationsprodukt 15	— von Gasöl aus Braunkohlenteer
— Elementaranalyse 29	- von Fresol 99 [97
- Flammpunkt 28	— von Gelböl 96
— Heizwert 29	— von Heizöl 11
— (aus Erdöl), Luftbedarf 29	— von Horizontalofenteer 40
- Produktion 27	- von Kammerofenteer 47
- Siedeanalyse 28	— von Kreosotöl 98
— Spez. Gew. 28	- von Masut 30
— Viskosität 27	- von Naphtalin 86
- Zollerleichterung 28	— von Naphtetine 30
— zur Wassergas- und Ölgasbe-	— von Olgasteer 54
reitung 49, 52 [dung 97]	— von Paraffinöl 97
— (aus Braunkohlenteer), Verwen-	— von Petroleum 27
— Elementaranalyse 97	— von Rotöl 96
— Erstarrungspunkt 97	— von Solaröl 96
- Flammpunkt 97	— von Spiritus 130
- Heizwert 97	— von Teer (Braunkohlen) 123
- Kreosotgehalt 97	(Stainkohlan) 100
	(Torf) 192
- Luftbedarf 97	— — — (Steinkohlen) 122 — — — (Torf) 123 — — — (Schiefer) 104, 105, 107
- Siedeanalyse 97	(Schleier) 104, 105, 107
— Spez. Gew. 97	— von Teeröl (Braunkohlen) 127

Heizwert von Teeröl (Steinkohlen)	Kohlenwasserstoffe, Flammpunkt
(Torf) 112, 128 [126]	— Gewinnung 55 [56
— — (Holz) 115	- Heizwert 56
— — — (Torf) 112, 128 [126] — — — (Holz) 115 — — — (Schiefer) 107, 108	- Luftbedarf 56
(Schiefer) 107, 100	- Siedeanalyse 56
- von Teeröl 80, 84	— Spez. Gew. 56
- von Tetralin 78	- Spez. Gew. 50
— von Vertikalofenteer 44	— Verwertung 55
— von Wassergasteer 50	- Zusammensetzung 55
— von vegetabilischen Olen 134	Kohlenstoff, freier im Horizontal-
Hochvakuum-Destillationsanlagen	of enteer $36, 41$
Holzteer 112 [17, 124]	— im Kammerofenteer 47
— Eigenschaften 113	— im Koksofenteer 61
— Elementaranalyse 113	— im Ölgasteer 53
- Gewinnung 112	— im Vertikalofenteer 43
- chem. Charakter 114	— im Wassergasteer 50
— Öle 114	Koksofenteer, Gewinnung 56
— Verarbeitung 114	- freier Kohlenstoff 61
- Zusammensetzung 113	- Produktion 63
	- Siedeanalyse 62
Homogenol 77	— Spez. Gew. 62
Horizontalofenteer s. auch Stein-	Wagarachalt 69
kohlenteer	— Wassergehalt 62
- Ausbeute 42	- Zusammensetzung 61
- Elementaranalyse 40	Krakdestillation 11, 124
- Flammpunkt 47	Kresole im Teeröl 80 [50
- freier Kohlenstoff 36, 41	KreosotgehaltdesWassergasteeres
— Gewinnung 32	— von Gasöl 97
— Heizwert 40	— von Fresol 99
— Luftbedarf 40	— von Schieferteer 104
- Naphtalingehalt 36	— von Torfteer 111
— Siedeanalyse 37	— von Torfteerölen 112
— Spez. Gew. 35	Kreosotöl aus Braunkohlenteer,
- Vorwärmung 41	Elementaranalyse 98
- Wassergehalt 41	— Flammpunkt 98
— Zähflüssigkeit 40	— Heizwert 98
— Zusammensetzung 35 [lyse 47]	— Siedeanalyse 98
Kammerofenteer, Elementarana-	— Spez. Gew. 98
- Flammpunkt 47	— Viskosität 98
— freier Kohlenstoff 47	- aus Steinkohlenteer 70, 79
- Gewinnung 45	Lagerung von Benzin 21, 191—196
— Heizwert 47	— von Erdöl 6
— Siedeanalyse 47	— von Teeröl 82
— Spez. Gew. 47	Leichtöl 68
— Viskosität 47	Leuchtöl s. Petroleum
- Wassergehalt 47	Lieferungsbedingungen der Re-
	gierung der V.S. A. für den Kauf
Kanister 7	von Heizöl und Anleitungen
Kesselwagen 7	zur Probenahme von Öl 172
— mit Heizvorrichtung 83	
Kohlenwasserstoffe, aromatische	— von Teeröl 79
38, 85, 89, 103, 110, 114, 116	Ligroin 20
— des Braunkohlenteers 89	Liquid fuel 30
— der Paraffinreihe 38, 89, 103,	Luftbedarf von Autin 76
110, 114, 116 [Charakter 38]	— von Benzin 18
— des Steinkohlenteers, chem.	— von Benzol 73
— flüssige, Elementaranalyse 55	— von Erdöl 14

Luftbedarf von flüssigen Kohlen-	Naphtetine, Siedeanalyse 30
wasser[stoffen 56 [97	— Spez. Gew. 30
	— Viskosität 30
— von Gasöl aus Braunkohlenteer	
— von Gasöl aus Erdöl 29	Olefine 1, 103, 110, 116
— von Fresol 99	Olfeuerung 11, 79, 137
— von Holzteerölen 115	Olgasteer, Elementaranalyse 54
— von Braunkohlenteerölen 127	— Flammpunkt 54
— von Horizontalofenteer 40	— freier Kohlenstoff 53
— von Masut 30	— Gewinnung 51
— von Naphtalin 86	- Heizwert 54
— von Ölgasteer 54	— Luftbedarf 54
— von Paraffinöl 98	- Naphtalingehalt 53
— von Petroleum 27	- Produktion 54
- von Solaröl 96	- Siedeanalyse 54
- von Spiritus 131	— Spez. Gew. 54
	— Viskosität 54
— von Schieferteeröl 107	Waggarashalt 54
— von Torfteerölen 112, 128	- Wassergehalt 54
— von Teeröl 84	— Zusammensetzung 53
- von Vertikalofenteer 44	Ostatki 29
— von Wassergasteer 50	Pacura 29
Luftgas aus Benzin 23	Paraffinöl 97, 98
Masut, Elementaranalyse 30	— dunkles s. Gasöl
— Flammpunkt 30	— Erstarrungspunkt 98
- Heizwert 30	— Elementaranalyse 98
— Luftbedarf 30	– Entflammungspunkt 97
— Spez. Gew. 30	— Heizwert 98
— Viskosität 30	— helles 96
Methanreihe 1	— Luftbedarf 98
Methylalkohol 77	— Siedeanalyse 98
Mittelöl s. Gasöl	— Spez. Gew. 97
- aus Steinkohlenteer 66, 126	— Viskosität 98
Naphta 1	Pech 66, 70
Naphtalin, Dampfspannung 86	Pentairgas 24
— Eigenschaften 85	Petroläther 20
— Elementaranalyse 86	Petroleum, Aschengehalt 27
— Flammpunkt 86	— Ausbeute aus Erdöl 24
— Gewinnung 85	— Dampfspannung 25
- Heizwert 86	— deutsches 26
- Luftbedarf 86	- Elementaranalyse 27
- Produktion 86	— Entflammungspunkt 26
	— galizisches 26
- Siedepunkt 86	- Handelssorten 25
— Spez. Gew. 86	
Naphtalingehalt, Bestimmung 169	Heizwert 27
— von Braunkohlenteer 90	— Luftbedarf 27
— von Horizontalofenteer 36	— pennsylvanisches 26
— von Mittel- und Schweröl 66, 68	- Preise 5
— von Olgasteer 53	— rumänisches 26
— von Teeröl 80, 82	— russisches 26
— von Vertikalofenteer 44	- Schwefelgehalt 27
— von Wassergasteer 50	— Siedeanalyse 26
Naphtenreihe 1, 90, 103, 110, 114, 116	_ Spez. Gew. 26
Naphtetine, Elementaranalyse 30	Pipe lines 7
— Flammpunkt 30	Polizeivorschriften, preuß., betr.
Heizwert 30	Verkehr mit Mineralölen 191

- Verarbeitung 105

Probenahme 141 Schieferteeröle 107, 108 - von Heizöl 176 [93 Schlammgehalt im Erdöl 1, 9 Produktion von Braunkohlenteer Schmelzpunkt von Braunkohlen-- von Erdöl 4 teer 89 — von Gasöl 27 Schmutzgehalt im Heizöl 12 Bestimmung 163
Schwefelgehalt, Bestimmung 168 - von Koksofenteer 63 - von Naphtalin 86 — von Ölgasteer 54 - von Benzol 73 — von Spiritus 133 von Braunkohlenteer 90, 123 — von Teeröl 79 — von Braunkohlenteerölen 127 - von Erdöl 2, 12 — von Wassergasteer 51 von Torf 109von Ölschiefer 105 von Heizöl 12 von Petroleum 27 Putzöl 96 — von Rotöl 96 Raffination von Erdöl 17 von Schieferbitumen 101 Rapidin 77 von Schieferteer 103, 104 Raumprozente von Spiritus 131 — von Schieferteeröl 108 Reichskraftstoff 78 — von Steinkohlenteer 122 Rohöl 1 von Steinkohlenteerölen 126 - von Sulfitlauge 115 - argentinisches 10 — von Teeröl 84 — Borneo 10 -- von Vertikalofenteer 44 brasilianisches 10, 12 - Burmah 12 Schwerbenzin 20 Schweröl 66, 68 deutsches 10, 12 Selbstentzündungstemperatur 39 — galizisches 10, 12 - kalifornisches 9, 10, 13 Siedeanalyse, Ausführung für Erd-- mexikanisches 9, 10, 12 öl und seine Produkte 157 Rohöl, Ohio 12 für Benzol 161 für Braunkohlenteeröle 162 - pennsylvanisches 10, 12 - für Teere 158 - rumänisches 10, 12 — für Teeröl 161 — russisches 10, 12 — s. auch unter Erdöl Siedeanalyse von Autin 76 - Sumatra 10 — von Benzin 18, 19, 95, 107, 125 — Texas 9, 10, 12 von Benzol 73, 74, 161  $[Erd\"{o}l]$ Rohpetroleum s. unter Rohöl und — von Erdöl 8 stoffen 56Rotöl, Erstarrungspunkt 96 — von flüssigen Kohlenwasser-- Flammpunkt 96 — von Gasöl 28 teer 97 - Heizwert 96 von Gasöl aus Braunkohlen-- Schwefelgehalt 96 - von Braunkohlenteer 122 – von Braunkohlenteerölen 127 - Siedeanalyse 96 - Spez. Gew. 96 — von Holzteerölen 114 — Viskosität 96 — von Gelböl 96 Rückstände 29 von Horizontalofenteer 37 Schiefer, bituminöser 99 - von Kammerofenteer 47 - von Koksofenteer 62 Schieferteer, Benzin 107 - Eigenschaften 103 — von Kreosotöl 98 - von Naphtetine 30 — Gewinnung 102 - Zusammensetzung 103 — von Olgasteer 54 - Schwefelgehalt 104 — von Paraffinöl 98 — Siedeanalyse 104, 105 - von Petroleum 26 - Spezifisches Gewicht 104, 105 — von Rotöl 96 - Übersicht über die Verarbei-- von Schieferteer 104, 105 tungsprodukte 105, 106, 107 — von Schieferteerölen 107, 108

— von Solaröl 96

Siedeanalyse von Steinkohlen-Spezifisches Gewicht von Steinteer 122 kohlenteerölen 126 von Steinkohlenteerölen 126 — von Spiritus 131 von Teeröl 80, 84 von Teeröl 80, 84 — von Torfteer 123 von Torfteer 110, 122, 123 - von Torfteerölen 112, 128 - von Torfteerölen 112, 128 - von Vertikalofenteer 43 - Umrechnung in Beaumé-Grade — von Vertikalofenteer 44 - von Wassergasteer 50 Siedepunkt von Naphtalin 86 - von Wassergasteer 50 — von Spiritus 131 Spezifische Wärme 135 Solaröl, Elementaranalyse 96 Spiritus, Benzolgemisch 77, 131 - Flammpunkt 96 Dampfspannung 131 — denaturierter 133 — Heizwert 96 - Luftbedarf 96 - Elementarianalyse 130 - Siedeanalyse 96 - Eigenschaften 130 Spez. Gew. 96 - Flammpunkt 131 — Viskosität 96 — Gewinnung 128 - Heizwert 130 - Verwendung 96 Zusammensetzung 96 - Luftbedarf 131 Solin 24 — Produktion 133 Siedepunkt 131 Solventnaphta s. unter Benzol 71 Spez. Gew. 131 Spezifisches Gewicht von Autin 76 Spiritus, Stärke 131 - von Benzin 19, 20, 95, 107, 125 Steinkohlenteer, Ausbeute 31, 116 — von Benzol 69, 70, 71 Destillationsanlage 65 Spezifisches Gewicht, Bestimmung - s. auch unterHorizontalofenteer mittels Aräometers 143 Bestimmung mit Mohrscher Vertikalofenteer, Kammerofenteer, Koksofenteer Wage 145 — Übersicht über die Verarbei-- Bestimmung mittels Pyknotungsprodukte 66 meters 145 - Verarbeitung 63, 123 — von Braunkohlenteer 89, 90, 122 - von Braunkohlenteerölen 127 - Verarbeitungsmethoden 63, 123 von flüssigen Kohlenwasser-- Verarbeitungsprodukte 66, 124 — von Gasöl 28 - Zusammensetzung 35, 116 stoffen 56 Teer, s. auch Steinkohlenteer und - von Fresol 99 von Gasöl aus Braunkohlenteer Tieftemperaturteer Teerkohlenwasserstoffe, chem. — von Gelböl 96 — von Holzteerölen 114 Charakter 37, 116 von Heizöl 11 Teeröl, Aschengehalt 84 Teeröl, Ausscheidungen 79 von Horizontalofenteer 35 — von Koksofenteer 62 - besondere Eigenschaften 80 Einwirkung auf Dichtungen 81 — von Kreosolöl 98 — Einwirkung auf Metalle 81 — von Masut 30 — Elementaranalyse 84 — von Naphtalin 86 - Flammpunkt 80, 84 — von Naphtetine 30 - von Ölgasteer 54 - Gewinnung 78 von Olschiefer 102 Heizwert 80, 84 — Kresole 77 von Paraffinöl 97 – von Petroleum 26 - Lagerung 83 - Lieferungsbedingungen 80 — von Rotöl 96 - von Schieferteer 104, 105 Luftbedarf 84 - von Schieferteerölen 107, 108 - Naphtalingehalt 79 - Produktion 78 — von Solaröl 96 - von Steinkohlenteer 122 - Schwefelgehalt 84

Teeröl, Siedeanalyse 80, 84 Vertikalofenteer, Luftbedarf 44 — Spez. Gew. 84 Naphtalingehalt 44 — Transport 82 - Schwefelgehalt 44 — unlösl. Bestandteile 80, 84 - Siedeanalyse 43 — Verkokungsrückstand 80 Spez. Gew. 44 - Viskosität 84 — Viskosität 44 - Wassergehalt 80, 84 - Wassergehalt 43 - Zusammensetzung 79 Viskosität, Bestimmung nach Teerscheider nach Pelouze u. An-Engler 153 douin 35 — von Gasöl aus Erdöl 27 - von Gasöl aus Braunkohlen-Tetralin 78 - von Erdöl 13, 14 Tetralitbenzol 78 fteer 97 Tieftemperaturteer 115 - von Gelböl 96 — Geschichte 115 — von Heizöl 11 - Zusammensetzung 116, 120 - von Horizontalofenteer 40 - Gewinnung 117 — Kammerofenteer 47 Eigenschaften 121 — Kreosotöl 98 - EinflußderGeneratorbauart 122 - Masut 30 - Physikal. und chem. Konstan-- Naphtetine 30 ten 122, 123 — von Schieferteer 104, 105, 106 - Verarbeitung 123 Steinkohlenteer 122 — Benzine 124 - Torfteer 111 — Mittelöle 126 – vegetabilischen Olen 134 Waschöl 70 Toluol s. unter Benzol **[49**] Toluolgehalt des Wassergasteeres Wassergasteer, Elementaranalyse – der flüssigen Kohlenwasser-— Entflammungspunkt 51 Torfteer 108 stoffe 55 — Entwässerung 50 - Gewinnung 46 - Ausgangsmaterial 108 - Eigenschaften 110 - Heizwert 50 — Elementaranalyse 110 - Luftbedarf 50 — Produktion 109 Produktion 51 - Schwefelgehalt 110 - Siedeanalyse 50 — Spez. Gew. 110 Spez. Gew. 50Wassergehalt 50 Torfteeröle 111, 112 Torfverkohlung 109 Zusammensetzung 49 Wassergehalt, Bestimmung 162 — Verarbeitung 111 Verarbeitungsprodukte 111 — von Heizöl 11 Zusammensetzung 110 — von Horizontalofenteer 37, 41 Unlösliches s. auch Schmutzgehalt — von Kammerofenteer 47 — von Koksofenteer 62 — Bestimmung 163 - von Ölgasteer 54 — im Teeröl 80, 84 Untersuchungsmethoden 141 — von Rohöl 1 Unverbrennliches s. auch Aschen-— von Teeröl 80, 84 von Vertikalofenteer 43 gehalt - Bestimmung 164 - von Wassergasteer 50 Urteer s. Tieftemperaturteer 115 **V**egetabilische Ole 133 Xylol s. unter Benzol Verbandsformel 14, 165 Zähflüssigkeit s. unter Viskosität Verdampfungswärme 136 Zersetzungsdestillation 11, 124 Vertikalofenteer, Elementarana-Zisternenwagen 7 lyse 44 Zollbehandlung von Benzin 21, — Entflammungspunkt 44 — von Erdöl 9 [183--188 - von Gasöl 28, 49 — freier Kohlenstoff 43, 44 Zollvorschriften für flüssige Brenn-— Gewinnung 42 - Heizwert 44 stoffe 181.

# Benzin, Benzinersatzstoffe und Mineralschmier-

mittel, ihre Untersuchung, Beurteilung und Verwendung. Von Dr. J. Formánek, Professor an der Technischen Hochschule in Prag. Mit 18 Textfiguren. 1918. 6.80 Goldmark / 1.60 Dollar

# Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Von Dr. Peter Reichenheim. Mit einer Kurve. 1922. 1.80 Goldmark / 0.50 Dollar

Die Treibmittel der Kraftfahrzeuge. Von Ed. Donath und A. Gröger, Professoren an der Deutschen Franz Joseph-Technischen Hochschule in Brünn. Mit 7 Textfiguren. 1917. 5.50 Goldmark / 1.65 Dollar

Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe. Von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. D. Holde. Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit etwa 150 Textfiguren. Erscheint Ende 1923.

# Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Von N. A. Kwjatkowsky, Chemiker und Ingenieur in Moskau. Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe von M. A. Rakusin, Chemiker und Ingenieur in Moskau, Sachverständiger für Naphtha, Öle und deren Verarbeitung. Mit 13 Textfiguren. 1904. Gebunden 4 Goldmark / Gebunden 1 Dollar

Die Naphthensäuren. Von Dr. J. Budowski. Mit 5 Abbildungen. 1922. 4 Goldmark / 0.95 Dollar.

# Berichte des Versuchsfeldes für Werkzeugmaschinen an der Technischen Hochschule

Berlin. Herausgegeben von Professor Dr.-Ing. Georg Schlesinger,

Charlottenburg.

Viertes Heft: Forschung und Werkstatt. 1. Untersuchung von Spreizringkupplungen. Von Prof. Dr.-Ing. Georg Schlesinger, Charlottenburg. Mit 115 Textfiguren. 2. Schmierölprüfung für den Betrieb. Von Dr.-Ing. Georg Schlesinger und Dr. tech. M. Kurrein. Mit 29 Textfiguren. Unveränderter Neudruck. 1922. 2 Goldmark / 0.50 Dollar

Die Schmiermittel, ihre Art, Prüfung und Verwendung. Ein Leitfaden für den Betriebsmann. Von Dr. Richard Ascher. Mit 17 Textabbildungen. 1922. Gebunden 6 Goldmark/Gebunden 1.50 Dollar

# Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungs-

methoden, unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute herausgegeben von Ing.-Chem. Dr. Ernst Berl, Professor der technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. 1921. Gebunden 35 Goldmark / Gebunden 9 Dollar Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. 1922.

Gebunden 45 Goldmark / Gebunden 12 Dollar DritterBand: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und 23 Tafeln als Anhang. 1923. Gebunden 42 Goldmark / Gebunden 11 Dollar Vierter Band: In Vorbereitung.

Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganischchemische Großindustrie. Herausgegeben von Professor Dr. E. Berl in Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. 1921. Gebunden 9 Goldmark / Gebunden 2.30 Dollar

Der Betriebs-Chemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Dr. Richard Dierbach, Fabrikdirektor. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von Dr.-Ing. Bruno Waeser, Chemiker. Mit 117 Textfiguren. 1921. Gebunden 10 Goldmark / Gebunden 2.50 Dollar

Technologie der Fette und Öle. Handbuch der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, Öle und Wachsarten des Pflanzen- und Tierreichs. Unter Mitwirkung von G. Lutz, Augsburg, O. Heller, Berlin, Felix Kaßler, Wien und anderen Fachleuten herausgegeben von Gustav Hefter, Direktor der Aktien-Gesellschaft zur Fabrikation vegetabilischer Öle in Triest.

Erster Band: Gewinnung der Fette und Öle. Allgemeiner Teil. Mit 346 Textfiguren und 10 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden 25 Goldmark./ Gebunden 8 Dollar

Zweiter Band: Gewinnung der Fette und Öle. Spezieller Teil. Mit 155 Textfiguren und 19 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921. Gebunden 34 Goldmark / Gebunden 11 Dollar

Dritter Band: Die Fett verarbeitenden Industrien. Mit 292 Textfiguren und 13 Tafeln. Unveränderter Neudruck 1921.

Gebunden 38.50 Goldmark / Gebunden 12 Dollar Vierter (Schluß-) Band: **Die Fett verarbeitenden Industrien.** (2.Teil). Seifenfabrikation und Glyzerinindustrie. InVorbereitung.

Das Glyzerin, Gewinnung, Veredelung, Untersuchung und Verwendung sowie die Glyzerinersatzmittel. Von Dr. C. Deite †, Berlin und Ing.-Chem. J. Kellner, Betriebsleiter der Schichtwerke Aussig. Mit 78 Abbildungen. 1923. Gebunden 14 Goldmark / Geb. 3.35 Dollar

Für das Inland: Goldmark zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages. Für das Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung sofern sie stabil ist oder in Dollar, englischen Pfunden, Schweizer Franken holländischen Gulden.

Die Gaserzeuger. Handbuch der Gaserei mit und ohne Nebenproduktengewinnung. Von Dipl.-Ing. H. R. Trenkler, Direktor der Deutschen Mondgas- und Nebenprodukten-G. m. b. H. Mit 155 Abbildungen im Text und 75 Zahlentafeln. 1923.

Gebunden 14 Goldmark / Gebunden 3.50 Dollar

Torfkoks und Kraftgas. Ein Beitrag zur Torfverwertung. Von Ingenieur Asmus Jabs. Zürich. Mit 2 Abbildungen. 1908. 8 Goldmark / 1.90 Dollar

# Das Entwerfen und Berechnen der Verbrennungskraftmaschinen und Kraftgasanlagen. Von Maschinenbaudirektor Dr.-Ing.e.h. H. Güldner, Aschaffenburg. Dritte, neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage. Mit 1282 Textfiguren, 35 Konstruktionstafeln und 200 Zahlentafeln. Dritter, unveränderter Neudruck. 1922. Gebunden 42 Goldmark / Geb. 10.10 Dollar

Die Gasmaschine. Ihre Entwicklung, ihre heutige Bauart und ihr Kreisprozeß. Von R. Schöttler, Geh. Hofrat, o. Professor an der Technischen Hochschule zu Braunschweig. Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 622 Figuren im Text und auf 12 Tafeln. 1909.

Gebunden 20 Goldmark / Gebunden 4.80 Dollar

- Skizzen Gasmaschinen. von Zusammengestellt von R. Schöttler, Geh. Hofrat, o. Professor ander Technischen Hochschule in Braunschweig. (Aus: Schöttler, Die Gasmaschine, 5. Auflage.) Dritter Abdruck mit zahlreichen Ergänzungen aus anderen Werken. 1920. 1.20 Goldmark / 0.30 Dollar
- Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Franz Seufert, Studienrat a. D., Oberingenieur für Wärmewirtschaft. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 19 Abbildungen, 15 Zahlentafeln und vielen Berechnungsbeispielen. 1923. 2.80 Göldmark / 0.70 Dollar
- Technische Wärmelehre der Gase und Dämpfe. Eine Einführung für Ingenieure und Studierende. Von Franz Seufert, Studienrat a. D., Oberingenieur für Wärmewirtschaft. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 26 Textabbildungen und 5 Zahlentafeln. 1923. 2.10 Goldmark / 0.50 Dollar
- Bau und Berechnung der Verbrennungskraftmaschinen. Eine Einführung. Von Franz Seufert, Studienrat a.D., Oberingenieur für Wärmewirtschaft. Dritte, verbesserte Auflage.

Bau und Berechnung der Dampfturbinen. Eine kurze Einführung. Von Franz Seufert, Studienrata. D., Oberingenieur für

Mit 94 Textabbild. und 2 Tafeln. 1922. 2.60 Goldmark / 0.60 Dollar

Wärmewirtschaft. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 54 Textabbildungen. 1923. 2 Goldmark / 0.50 Dollar

Für das Inland: Goldmark zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages. Für das Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung sofern sie stabil ist oder in Dollar, englischen Pfunden, Schweizer Franken, holländischen Gulden.

# Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische

Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von Dr. Walther A. Roth, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig und Dr. Karl Scheel, Professor an der Physik.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In 2 Bänden. 1923 Gebunden 106 Goldmark / Gebunden 45 Dollar

Die Ölfeuerungstechnik. Von Dr.-Ing. O.A. Essich. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 209 Textabbildungen. 1921.

3 Goldmark / 0.75 Dollar

Ölmaschinen. Wissenschaftliche und praktische Grundlagen für Bau und Betrieb der Verbrennungsmaschinen. Von Professor St. Löffler in Berlin und Professor A. Riedler in Berlin. Mit 288 Textabbildungen. Unveränderter Neudruck. 1922.

Gebunden 16 Goldmark / Gebunden 5.15 Dollar

Ölmaschinen, ihre theoretischen Grundlagen und deren Anwendung auf den Betrieb unter besonderer Berücksichtigung von Schiffsbetrieben. Von Marine-Oberingenieur a. D. M. W. Gerhards. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 77 Textfiguren. 1921.

Gebunden 5.60 Goldmark / Gebunden 1.40 Dollar

Schiffs-Ölmaschinen. Ein Handbuch zur Einführung in die Praxis des Schiffs-Ölmaschinenbetriebes. Von Direktor Dipl.-Ing. Dr. Wm. Scholz, Hamburg. Dritte, verbesserte und erheblich erweiterte Auflage. Mit etwa 143 Textabbildungen. In Vorbereitung.

# Motorwagen und Fahrzeugmaschinen für flüssigen Brennstoff. Ein Lehrbuch für den Selbstunterricht und für den Unterricht an technischen Lehranstalten. Von Dr. techn. A. Heller in Berlin. Mit 650 in den Text gedruckten Figuren. Unveränd. Neudruck. 1922. Gebunden 20 Goldmark / Geb. 4.80 Dollar

Kraftwagenbetrieb mit Inlandsbrennstoffen. Von Dozent Dipl.-Ing. Frhr. Löw von und zu Steinfurth. Mit 19 Figuren und 40 Tabellen. 1916. (C.W. Kreidel's Verlag in Berlin W 9.) 1.80 Goldmark / 0.45 Dollar

# Neuere Vergaser und Hilfsvorrichtungen für den Kraftwagenbetrieb mit verschiedenen Brenn-

**Stoffen.** Nachschlagebuch für die Praxis. Von Dozent Dipl.-Ing. Frhr. Löw von und zu Steinfurth in Darmstadt. Zweite, wesentlich erweiterte Auflage. Mit 71 Abbildungen und 28 Tabellen im Text. 1920. (C.W. Kreidel's Verlag in Berlin W 9.) 2.40 Goldmark / 0.60 Dollar

Für das Inland: Goldmark zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages. Für das Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung sofern sie stabil ist oder in Dollar, englischen Pfunden, Schweizer Franken, holländischen Gulden.